ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

92. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

ZWEIUNDNEUNZIGSTER BAND

Mit 308 Textfiguren

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1934

Unveränderter Nachdruck 1969
Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg / New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Fotodruck: Mikrokopie GmbH. · München 22 · Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 2. November 1934.

Seite

H. Alterthum, K. Krebs und **R. Rompe,** Über die selbständige Ionisation von Natrium- und Cäsiumdampf an glühenden Wolfram- und Rheniumoberflächen. (Mitteilung der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung m. b. H., Osramkonzern, Berlin.) Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 8. September 1934) 1

Bengt Edlén, Wellenlängen und Terme zum Fluorspektrum F IV. (Eingegangen am 22. September 1934) 19

H. Broili, R. Glocker und **H. Kiessig,** Die K_α-Röntgenlinien von Kohlenstoff und Kohlenstoffverbindungen. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 24. August 1934) 27

A. W. Stepanow, Grundlagen der Theorie der praktischen Festigkeit. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 22. Juli 1934) 42

S. M. Mitra, Über den Einfluß des K J auf die Polarisation der Fluoreszenz von in Lösung befindlichen Farbstoffen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juli 1934) 61

Walter Glaser, Über Raum und Zeit in beliebig bewegten Systemen. (Eingegangen am 31. August 1934) 64

F. Halla und **H. Nowotny,** Über den Einfluß der Anodentemperatur auf die Emission von Röntgenstrahlen. (Eingegangen am 19. September 1934.) 76

Hans Kopfermann und **Ebbe Rasmussen,** Über das Kernmoment des Scandiums. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 21. September 1934) . . 82

G. Herzberg, F. Patat und **J. W. T. Spinks,** Rotationsschwingungsspektren im photographischen Ultrarot von Molekülen, die das Wasserstoffisotop der Masse 2 enthalten. I. Das C_2 H D-Spektrum und der C–C- und C–H-Abstand im Acetylen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. September 1934) 87

W. Maurer und **R. Wolf,** Versuche über He-Fluoreszenz und Stoß zweiter Art von angeregten He-Atomen. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 5. September 1934) 100

Seite

Albert Jodlbauer, Der dunkle Vorstrom und die Zählrohrwirkung der zylindrischen Entladung bei Atmosphärendruck. Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 22. August 1934) 116

N. Kalabuchow, Über den Elektronenübergang aus Metallen in Dielektrika. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 7. August 1934) 143

H. Schüler und **Th. Schmidt,** Über eine neue Erscheinung bei den Isotopen des Samariums. (Mitteilung aus dem Institut für Sonnenphysik, Astrophys. Observatorium, Potsdam.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 5. Oktober 1934) 148

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 12. November 1934.

C. Hawley Cartwright, Über die Empfindlichkeit von Thermosäulen, Mikroradiometern, Radiometern und Bolometern. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 26. September 1934) 153

R. Renner, Zur Theorie der Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernbewegung bei dreiatomigen, stabförmigen Molekülen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. September 1934) 172

W. Arkadiew, Chemische Fixierung auf Papier der von elektrischen Wellen gegebenen Abbildungen. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 26. September 1934) 194

Witold Jacyna, Die Eigenschaften reeller Gase auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung. II. Der Joule-Effekt bei Helium. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 21. September 1934) 204

Rudolf Schulze, Experimentelles über den lichtelektrischen Effekt. Teil I: Reihenuntersuchung des äußeren lichtelektrischen Effektes an den Elementen des periodischen Systems. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 10. September 1934) 212

S. Piña de Rubies, Eine neue photometrische Methode in der optischen Spektralanalyse. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 1. Oktober 1934) . 228

Hans Blume, Mathematische Begründung und Entwicklung einer Wahrscheinlichkeitsrechnung mit finiten Kollektiven. (Eingegangen am 14. Oktober 1934) 232

H. Seemann, Bedingungen und Grenzen der korrekten Abbildbarkeit mittels Elektronenprojektion. Elektronenbahnen im elektrischen Zylinderfelde eines kristallinisch rauhen Glühdrahtes. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juli 1934) 253

E. Hess, Beitrag zur Kenntnis der elektronenoptischen Immersionslinse. (Aus dem Forschungs-Institut der AEG.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Oktober 1934) 274

G. Zimmermann, Berichtigung zu der Arbeit: Erklärung des Normalgradienten Null der Edelgase durch Diffusion 282

Seite

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 26. November 1934.

H. Auer, Suszeptibilitätsmessungen an Aluminiummischkristallen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. September 1934) 283

H. Auer, E. Riedl und **H. J. Seemann,** Magnetische, elektrische und spektrographische Untersuchungen an Gold–Silberlegierungen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 15. September 1934) 291

Frank Matossi und **Helmut Brix,** Die Temperaturabhängigkeit der Ultrarotabsorption von Kristallen. I. Beobachtungen an Flußspat und Kalkspat. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Oktober 1934) 303

Frank Matossi und **Heinrich Kindler,** Die Temperaturabhängigkeit der Ultrarotabsorption von Kristallen. II. Beobachtungen an Sulfaten und Glimmern. Mit 22 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Oktober 1934) 312

Gregor Wentzel, Zur Frage der Äquivalenz von Lichtquanten und Korpuskelpaaren. (Eingegangen am 15. Oktober 1934) 337

Franz Hlučka, Zusammenhang zwischen Polarisationsrichtung und Selektivität beim äußeren lichtelektrischen Effekt einiger Metalle. Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Oktober 1934) 359

A. Güntherschulze und **Hans Betz,** Die Bewegung der Ionengitter von Isolatoren bei extremen elektrischen Feldstärken. (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Oktober 1934) 367

Paul Gombás und **Th. Neugebauer,** Berechnung der Konstanten des HCl-Moleküls. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Oktober 1934) . . 375

O. Brandt und **H. Freund,** Einige Versuche in Kundtschen Röhren mit Schallwellen hoher Frequenz. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Oktober 1934) 385

Hans Schoeneck, Experimentelle Untersuchungen der Schwingungen zylindrischer Einzelkristalle bei hohen elastischen Frequenzen. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Oktober 1934) 390

W. Wessel, Über ein klassisches Analogon des Elektronenspins. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. Oktober 1934) 407

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 30. November 1934.

Frank Matossi, Über die Rayleighsche Streustrahlung in Kristallen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. April 1934) 425

E. Brüche und **W. Knecht,** Bemerkung über die Erreichung hoher Auflösungen mit dem elektronenoptischen Immersionsobjektiv. (Aus dem Forschungsinstitut der AEG.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Oktober 1934) 462

Seite

W. Fucks, Gasentladung mit Fremdstrom aus der Kathode. Die Zündung im Raumladungsfeld. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Oktober 1934) . 467

E. Rupp, Versuche mit künstlich erzeugten Positronen. (Aus dem Forschungsinstitut der AEG.) Mit 25 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Oktober 1934) 485

A. Papapetrou, Bemerkungen zur Supraleitung. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Oktober 1934) 513

H. R. Schulz, Objektive für Ultrarot. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. Oktober 1934) 523

Alfred Hettich, Notiz zur Strukturbestimmung nach der Fouriermethode. (Eingegangen am 30. Oktober 1934) 528

F. Behounek, Die Absorption der γ-Strahlen des Radiums in radioaktiven Salzen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Oktober 1934) . . . 533

N. Seljakow, Über eine neue Eigenschaft der Strukturanalyse. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Oktober 1934) 543

Gleb Wataghin, Über die relativistische Quanten-Elektrodynamik und die Ausstrahlung bei Stößen sehr energiereicher Elektronen. (Eingegangen am 2. Oktober 1934) 547

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 7. Dezember 1934.

D. A. G. Bruggeman, Berechnung der elastischen Moduln für die verschiedenen Texturen der regulären Metalle. (Eingegangen am 25. Oktober 1934) . . 561

Herbert Tleisch, Die Absorption der Ultrastrahlung in verschiedenen Materialien. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Oktober 1934) 589

M. W. Karev und **S. F. Rodionov,** Die Empfindlichkeit von Lichtzählern. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Oktober 1934) 615

Arne Sandström, Ein Röntgenspektrometer für Hochvakuum mit Konkavkristall nach Johann. (Zweite Mitteilung.) Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 5. November 1934) 622

W. Lenz, Berechnung der Beugungsintensitäten von Molekularstrahlen an starren Kristalloberflächen. (Eingegangen am 17. Oktober 1934) 631

E. Brandt, Geometrisch-optische und wellentheoretische Methode zur Berechnung der Beugungsintensitäten von Molekularstrahlen an starren Kristalloberflächen. (Eingegangen am 17. Oktober 1934) 640

Witold Jacyna (Jacyno), Die Eigenschaften reeller Gase auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung. III. Die spezifischen Wärmen c_v bzw. c_p und die Spannungs- bzw. Ausdehnungskoeffizienten β und α des Heliums. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Oktober 1934) 661

Seite

W. Jacyna, S. Derewjankin, A. Obnorsky und **T. Parfentjew,** Bestätigung des Jacynaschen Auswahltheorems am Helium. (Eingegangen am 16. Oktober 1934) 675

R. Becker, Bemerkungen zu der Arbeit von G. Schweikert: „Zur Theorie der Zustandsgleichung. I." (Eingegangen am 23. September 1934) . . . 680

G. Schweikert, Erwiderungen auf die Bemerkungen von R. Becker zu meiner Arbeit „Zur Theorie der Zustandsgleichung. I." (Eingegangen am 11. November 1934) 683

R. Becker, Bemerkung zur vorstehenden Erwiderung. (Eingegangen am 19. November 1934) 689

G. Schweikert, Bemerkung zur vorstehenden Erwiderung. (Eingegangen am 22. November 1934) 689

J. A. Prins, Bemerkung zu einer Arbeit von F. Jentzsch und H. Steps: „Die Winkelabhängigkeit des Brechungsindex bei Röntgenstrahlen". (Eingegangen am 7. November 1934) 690

W. Heisenberg, Berichtigung zu der Arbeit: „Bemerkungen zur Diracschen Theorie des Positrons". (Eingegangen am 5. November 1934) 692

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 10. Dezember 1934.

Ragnar Rydberg, Über die Neubildung und Dissoziation zweiatomiger Moleküle. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Oktober 1934) 693

Sven Werner, Die Entladungsformen im zylindrischen Zählrohr. II. Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Oktober 1934) 705

Hans Fricke, Austrittsgeschwindigkeit der Elektronen bei der Spritzentladung. (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 11. November 1934) 728

V. Kondratjew und **A. Lauris,** Induzierte Prädissoziation der Te_2-Moleküle. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Oktober 1934) 741

Günther Schulz, Zur Theorie des Galtonschen Brettes. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. November 1934) 747

B. Gross, Zur Analyse der Absorptionskurve der Ultrastrahlung. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 3. September 1934) 755

Rudolf Hofmann, Beobachtung von Bewegungserscheinungen, die durch elektrische Felder in dielektrischen Flüssigkeiten verursacht werden. Mit 24 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Oktober 1934) 759

Seite

Paul Gombás, Zur Theorie des Lithiumbromidkristalls mit Berücksichtigung der Polarisationseffekte. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 8. November 1934) 796

E. Brüche, Zu zwei neueren Veröffentlichungen über geometrische Elektronenoptik. (Aus dem Forschungs-Institut der AEG.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Mai 1934) 815

Manfred von Ardenne, Erwiderung zu den Ausführungen von E. Brüche zu zwei neueren Veröffentlichungen über Elektronen-Optik. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. Juli 1934) 822

E. Brüche, Antwort zu vorstehender Erwiderung. (Eingegangen am 3. November 1934) 826

Manfred von Ardenne, Schlußwort. (Eingegangen am 17. November 1934) . . 827

Autorenregister 828

(Mitteilung der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung m. b. H., Osramkonzern, Berlin.)

Über die selbständige Ionisation von Natrium- und Cäsiumdampf an glühenden Wolfram- und Rheniumoberflächen.

Von **H. Alterthum, K. Krebs** und **R. Rompe** in Berlin.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 8. September 1934.)

Beschreibung der Versuchsanordnung. — Meßergebnisse für die Systeme Na—Re, Na—W, Cs—Re und Cs—W. — Vergleich der Temperaturabhängigkeiten und der absoluten Größen der Ausbeuten mit der Theorie.

Die Ionisation von Alkalidämpfen an glühenden Drähten wurde erstmalig von Langmuir und Kingdon[1]) beschrieben. Ihre Versuche mit Wolframdrähten in einer Cs-Atmosphäre bilden wohl das klassische Beispiel für das ganze Erscheinungsgebiet. Die Erscheinung wird damit erklärt, daß dem auftreffenden Alkaliatom ein Elektron entrissen und von der Metallgrenzfläche aufgenommen wird, ein Vorgang, der in besonders starkem Maße auftreten soll, wenn die Elektronenaustrittsarbeit des Metalls größer ist als die Ionisierungsarbeit des Dampfes. Nachgewiesen wird diese Ionenerzeugung dadurch, daß der Draht von einem Metallzylinder umgeben wird, zu dem durch Anlegen einer Spannung die Ionen hinübergezogen werden. Die Erhitzung der Drähte dient bei dem ganzen Prozeß zunächst dazu, eine Adsorption von Dampfatomen auf dem Drahte zu verhindern, da eine solche Oberflächenschicht die Austrittsarbeit stark (bis weit unter die Ionisationsspannung des Alkalidampfes) herabsetzt und so den zu untersuchenden Effekt unterdrückt. Im allgemeinen wird eine Wolframoberfläche nach den Angaben von Langmuir und Kingdon zwischen 1200 und 1500° abs. frei von Cs-Adsorptionsschichten, was auch aus den später beschriebenen Messungen hervorgeht. Natürlich ist diese Grenze von der Art des benutzten Fadens und des Dampfes abhängig.

Die Theorie, die Langmuir[2]) zur rechnerischen Erfassung dieser Erscheinung entwickelt, geht aus von der Auffassung, daß die auf den Draht auftreffenden Atome sich in einer hypothetischen Oberflächengrenzschicht mit den gebildeten Ionen und den vom Metallfaden selbst emittierten

[1]) I. Langmuir u. K. H. Kingdon, Phys. Rev. **21**, 380, 1923. — [2]) I. Langmuir, Proc. Roy. Soc. London (A) **107**, 61, 1925.

Elektronen ins thermische Gleichgewicht setzen. Man kann dann auf das Atom-Ionen-Elektronengemisch der Grenzfläche die Sahasche Gleichung anwenden, die das Konzentrationsverhältnis der einzelnen Komponenten liefert. Die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{n_+ \cdot n_-}{n_\times}$$

(n bedeutet hierin die Konzentration der Ionen$_{(+)}$, Elektronen$_{(-)}$ bzw. der neutralen Atome$_{(\times)}$) ist hierbei nur von der Ionisierungsspannung I und der Temperatur T abhängig. Als Temperatur der Grenzschicht wird dabei die Drahttemperatur selber betrachtet. Die Elektronenkonzentration n_- ist durch die Austrittsarbeit Φ des Fadens und dessen Temperatur nach der Richardson-Gleichung gegeben. Alle Daten zur Berechnung von $\frac{n_+}{n_\times} = \frac{K(I,T)}{n_-(\Phi,T)}$ sind also bekannt und nach Ausrechnung ergibt sich:

$$\frac{n_+}{n_\times} = e^{-\frac{\varepsilon(I-\Phi)}{kT}} \qquad (1)$$

(ε = Elementarladung). Dieser Wert soll auch bei Fortführung der gebildeten Ionen durch ein elektrisches Feld für das Verhältnis $s_+/s_\times$ der vom Draht ausgehenden Teilchenströmungen gelten, was durchaus nicht selbstverständlich ist und erst durch eingehende Überlegungen[1]) begründet wird. Diese laufen im wesentlichen — zum mindesten für Versuchsbedingungen, wie sie von den meisten Autoren und auch von uns benutzt wurden — auf die eingangs erwähnte Annahme einer sich im thermischen Gleichgewicht befindlichen Schicht an der Drahtoberfläche hinaus. Die Annahme des thermischen Gleichgewichts innerhalb der für den Ionisationsprozeß maßgebenden Schicht bringt es jedoch mit sich, daß in den Formeln für $n_+/n_\times$ keine die spezifische Wahrscheinlichkeit der Ionisation bezeichnende Größe in Erscheinung tritt, daß vielmehr $n_+/n_\times$ lediglich durch Energiegrößen bestimmt wird. Im Falle der Nichtverwirklichung des thermischen Gleichgewichts müßte sich hingegen ein stationäres Gleichgewicht ausbilden, bei dem $n_+/n_\times$ außer von Energiegrößen noch von einem derartigen Wirkungsquerschnitt abhängt, bei dem sich etwa Resonanzphänomene für den Übertritt des Elektrons aus dem Atom in das Metall bemerkbar machen könnten. Allerdings läßt sich nicht sagen, ob diese Abweichung vom thermischen Gleichgewicht bei den bisher verwandten Versuchsbedingungen verwirklicht worden ist.

---

[1]) Siehe auch Wien-Harms, Handb. d. Experimentalphysik XIII, 2, S. 84ff.

Die Summe $(s_+ + s_\varkappa)$ muß gleich der Zahl $\bar{s}_\varkappa$ der auftreffenden Atome sein, die mit Hilfe der kinetischen Gastheorie aus der Größe der Oberfläche des Drahtes, dem Dampfdruck und der Dampftemperatur zu berechnen ist und von der Drahttemperatur unabhängig ist. Die Temperaturionisation des Dampfes selbst wird bei den in Frage kommenden Dampftemperaturen (Größenordnung 500° abs.) als vernachlässigbar klein angenommen, so daß die auftreffenden Teilchen nur als Atome angesehen werden können. (Über die Möglichkeit der Anwesenheit von Molekülen siehe später.) Da nun praktisch durch die Ionenstrommessungen doch immer nur der Wert von s_+ gemessen wird, ist es zweckmäßig, in obiger Gleichung (1), für die also die Beziehung $\frac{s_+}{s_\varkappa} = \frac{n_+}{n_\varkappa}$ gelten soll, $s_\varkappa$ durch die Beziehung

$$(s_+ + s_\varkappa) = \bar{s}_\varkappa$$

zu eliminieren, und man erhält dann:

$$s_+ = \bar{s}_\varkappa \cdot \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon(I-\Phi)}{kT}}} = \bar{s}_\varkappa \cdot A. \tag{2}$$

Bei dieser Ableitung bleiben unberücksichtigt die statistischen Gewichte der Alkaliatome und -ionen, die für die Atome, entsprechend dem Dublettcharakter des Grundzustandes 2, für die Ionen (Singulettgrundzustand) 1 betragen. Ebenfalls unberücksichtigt ist in der Richardson-Gleichung der Elektronenspin. Bei Berücksichtigung dieser Größen ergibt sich, wie Copley und Phipps[1]) und Morgulis[2]) zeigen,

$$\frac{s_+}{s_\varkappa} = \frac{1}{2} e^{-\frac{\varepsilon(I-\Phi)}{kT}}. \tag{3}$$

Für s_+ ergibt sich dann entsprechend:

$$s_+ = \bar{s}_\varkappa \frac{1}{1 + 2e^{\frac{\varepsilon(I-\Phi)}{kT}}} \equiv \bar{s}_\varkappa \cdot A'. \tag{4}$$

Der Faktor A bzw. A' (im folgenden kurz als Ausbeute bezeichnet) gibt also den Bruchteil der auftreffenden Atome an, die ionisiert werden. Wie man sieht, ist er [siehe Gl. (1)] außer von I und Φ nur noch von der Temperatur des Drahtes abhängig. Die Art der Abhängigkeit ist aus nebenstehender Skizze (Fig. 1) ersichtlich, die sich auf den Faktor A [Gleichung (2)] bezieht. Hierbei ist natürlich von dem Einfluß der adsorbierten Schicht

[1]) M. J. Copley u. T. E. Phipps, Phys. Rev. **45**, 344, 1934. — [2]) N. D. Morgulis, Phys. ZS. d. Sowjetunion **5**, 221, 1934.

abgesehen. Für $\Phi > I$ beginnen die Kurven bei $T = 0$ mit dem Wert 1, für $\Phi < I$ mit dem Wert 0 und nähern sich gleicherweise mit wachsendem T dem Werte $\frac{1}{2}$, wobei die Annäherung um so früher eintritt, je kleiner der Absolutwert der Differenz $(I - \Phi)$ ist. Bei Berücksichtigung der statistischen Gewichte [Gleichung (4)] ist der qualitative Verlauf derselbe, nur hat die Asymptote, der sich beide Arten von Kurven nähern, den Wert $\frac{1}{3}$. Praktisch wird man jedoch diese Kurven (ihre Realität vorausgesetzt) nie ganz beobachten können, da sie ja nach unten durch die Bildung von Adsorptionsschichten auf dem Glühdraht (bei T 1500° abs.) und nach oben durch den Schmelzpunkt des Drahtmaterials (Re: ~ 3400° abs., W: ~ 3700° abs.) begrenzt sind. Daß die Kurven unabhängig von der Größe und dem Vorzeichen der Differenz $(I - \Phi)$ ein und demselben Werte zustreben, läßt sich anschaulich so erklären, daß für sehr hohe Drahttemperaturen die kinetische Energie der Elektronen sehr groß sowohl gegen Φ wie auch gegen I wird, so daß eine Differenz dieser beiden Größen, gleich in welchem Sinne, dann keine Rolle mehr spielen kann.

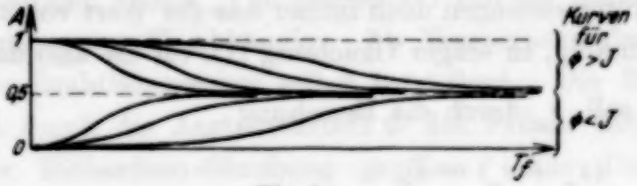


Fig. 1.
Abhängigkeit des Ausbeutefaktors A von der Drahttemperatur.

In der Folgezeit wurde dann eine Reihe von Arbeiten unternommen[1]) die die von Langmuir entwickelte Theorie mehr oder weniger gut bestätigten. Allerdings lassen die experimentellen Befunde meistens nicht erkennen, welche Form, ob die mit [Gleichung (4)] oder die ohne Berücksichtigung der statistischen Gewichte [Gleichung (2)] besser erfüllt wird.

Die vorliegenden Messungen sollen in erster Linie die Ausbeute der bei Verwendung von Na- und Cs-Dampf einerseits und W- und Re-Drähten andererseits möglichen Kombinationen untersuchen und vergleichen.

Die verwendete Apparatur ist aus Fig. 2 ersichtlich: In einem elektrisch geheizten Ofen, dessen Temperatur an einem Thermometer *Th* abgelesen wird, befindet sich eine aus natrium- bzw. cäsiumfestem Glas bestehende Kugel, deren Innenaufbau aus einem etwa 2 cm langen Glühdraht von etwa 0,1 mm Durchmesser und einem konzentrisch um ihn angebrachten Nickelzylinder derselben Länge von etwa 8 mm Durchmesser besteht.

[1]) T. J. Killian, Phys. Rev. **27**, 578, 1926; J. A. Becker, ebenda **28**, 341, 1926; E. Meyer, Ann. d. Phys. **4**, 357, 1930; R. C. Evans, Proc. Cambridge Phil. Soc. **29**, 522, 1933, Nr. 4; J. B. Taylor, ZS. f. Phys. **57**, 242, 1929.

Der Glühdraht, der wegen seiner Eigenschaft als Ionenerzeuger natürlich als Anode dient, kann durch eine 8 Volt-Batterie geheizt werden. Die Spannung wird an einem Potentiometer abgegriffen und über einen Schutzwiderstand von $\sim 10^4\,\Omega$, der eine eventuell einsetzende Glimmentladung stabilisieren soll, und zwei Amperemeter, von denen das empfindlichere bei höheren Strömen kurzgeschlossen werden kann, an die Kugel gelegt. Die erforderlichen Sättigungsspannungen sind sehr vom Dampfdruck abhängig, bei höheren Drucken (10^{-2} mm Hg) liegen sie zwischen 200 und 300 Volt; auch ist die Sättigung nie vollständig, was auch von Morgulis (l. c.) festgestellt wird. Es wurde daher mit einer Spannung von durchschnittlich 400 Volt gearbeitet, da dort der Anstieg des Stromes mit der Spannung nicht mehr groß war und in Anbetracht der sonst zu erwartenden Fehler vernachlässigt werden konnte. Auch brauchte dann der an dem Schutzwiderstand auftretende Spannungsabfall von maximal 10 Volt (bei Maximalströmen von 10^{-3} Amp.) nicht weiter berücksichtigt zu werden.

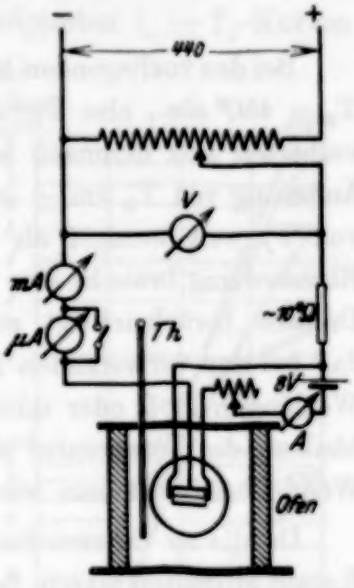


Fig. 2. Versuchsanordnung und Schaltschema.

Die Drahttemperaturen wurden vor den eigentlichen Messungen in ihrer Abhängigkeit von der Heizstromstärke pyrometrisch gemessen. Mit einem Mikropyrometer von Siemens & Halske wurde die schwarze Temperatur im sichtbaren Rot bestimmt und zur Berechnung der wahren Temperatur für Rhenium ein mittlerer Absorptionskoeffizient von 0,45 zugrunde gelegt[1]); die wahre Temperatur des Wolframs wurde einem Diagramm von Forsythe und Worthing[2]) entnommen. Die Pyrometrierung erfolgte durch Anvisieren der Drahtmitte durch einen im Kathodenblech angebrachten Längsschlitz. Die durch den Temperaturabfall nach den Drahtenden hin gegebene Fehlermöglichkeit soll unten noch näher erörtert werden. Dagegen kann von einem Einfluß der Ofenheizung auf die Drahttemperatur vollkommen abgesehen werden, wie eine einfache Überlegung zeigt: Die Energieableitung vom Draht ist bei den betreffenden Temperaturen um 2000° abs. in erster Linie durch die Ausstrahlung bedingt.

[1]) C. Agte, H. Alterthum, K. Becker, G. Heyne, K. Moers, ZS. f. anorg. allg. Chem. **196**, 129, 1931. — [2]) W. E. Forsythe u. A. G. Worthing, Astrophys. Journ. **61**, 146, 1925.

Diese ist nun proportional $(T_f^4 - T_0^4)$[1]) (wobei T_f die Temperatur des Fadens, T_0 die der Umgebung, also hier des Ofens, ist), und muß bei konstanter Heizstromstärke auch konstant bleiben[2]), also

$$(T_f^4 - T_0^4) = \text{const.}$$

Bei den vorliegenden Messungen ist nun im Durchschnitt $T_f = 1800^0$ abs., $T_0 = 450^0$ abs., also $T_f : T_0 = 4 : 1$. Die beiden Glieder obiger Differenz verhalten sich demnach wie $256 : 1$. Hieran erkennt man, daß bei einer Änderung von T_0 um $\pm 20\%$, wie sie etwa in Frage kommt, die Änderung von T_f weit weniger als 1% beträgt, also vernachlässigt werden kann. Ebensowenig braucht eine Temperaturerhöhung in der Nähe des glühenden Drahtes berücksichtigt zu werden, da eine Überschlagsrechnung zeigt, daß bei den verwendeten Drucken von maximal $2 \cdot 10^{-3}$ mm Hg die freien Weglängen groß oder mindestens vergleichbar mit den Gefäßdimensionen bleiben, die Temperatur des Dampfes also in erster Linie durch die der Wände bestimmt sein wird.

Da die zu untersuchenden Alkalimetalle in genügender Menge in den Kugeln enthalten waren, beziehen sich sämtliche Messungen auf Sättigungsdrucke. Die Alkalidämpfe werden ferner als einatomig angenommen. Für Natrium geht dies aus den Tabellen von Landolt-Börnstein hervor, nach denen der Partialdruck der Na_2-Moleküle gegenüber den Atomen nur 1% ausmacht, und für Cäsium folgt es aus den Arbeiten der verschiedenen oben genannten Verfasser.

Es wurden sechs Kugeln untersucht, die im folgenden bezeichnet sind als:

	Länge des Fadens mm	Durchmesser des Fadens mm	Meßergebnisse
Kugel (1) (Na an Re)	19,0	$0{,}110 \pm 0{,}002$	s. Fig. 3a, b, c
Kugel (3) (Na an W)	20,4	$0{,}125 \pm 0{,}002$	
Kugel (10) (Na an W) Kugel (11) (Na an Re)	19,0	$0{,}128 \pm 0{,}002$	s. Fig. 4a, b
Kugel (12) (Cs an Re) Kugel (13) (Cs an W)			s. Fig. 5a, b, c, d

Als erstes wurden von der Kugel (1) für verschiedene Dampftemperaturen $i_+ - T_f$ Kurven aufgenommen, deren Verlauf (siehe Fig. 3a) in Übereinstimmung steht mit den früheren Ergebnissen. Zwischen 1000

[1]) Dies gilt auch näherungsweise für nichtschwarze Körper. — [2]) Von dem Temperaturkoeffizienten des Widerstandes ist hierbei abgesehen.

und 1500° abs. wird die Drahtoberfläche frei von adsorbierten Na-Atomen, und zwar um so später, je größer der Dampfdruck ist. Dies erkennt man besonders gut in Fig. 3b, die das Gebiet 900 bis 1300° abs. der Fig. 3a vergrößert wiedergibt, ebenso wie es auch alle folgenden $i_+ - T_f$-Kurven

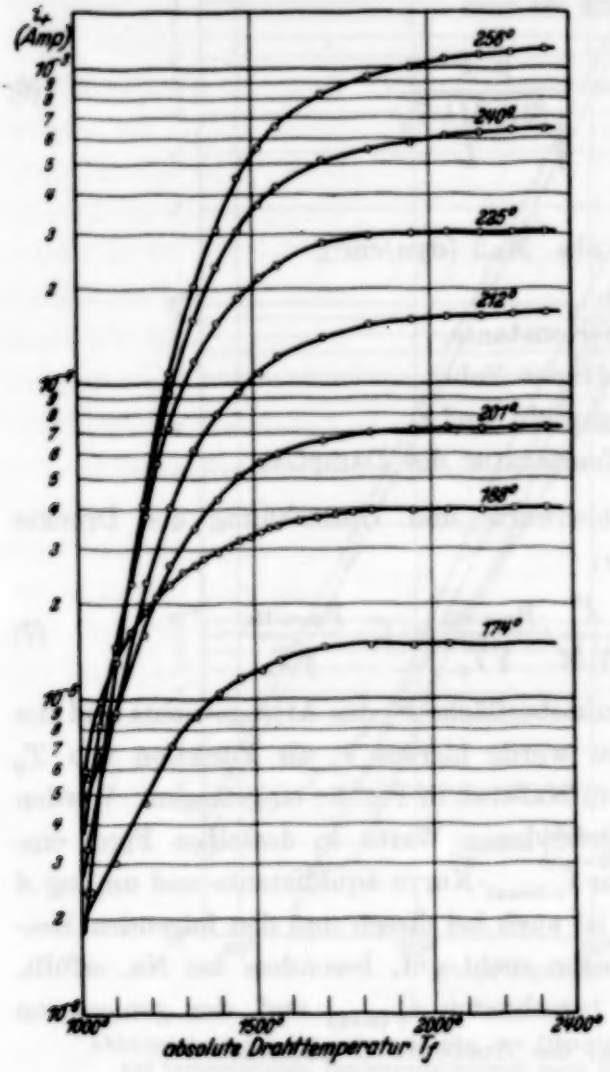


Fig. 3a.
Ionenstrom in Abhängigkeit von der Drahttemperatur bei verschiedenen Dampftemperaturen (in ° C) für das System Na–Re (Kugel 1).

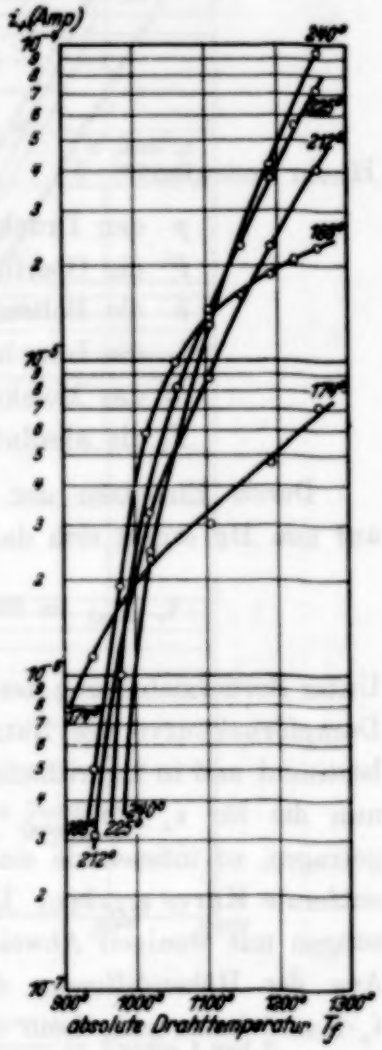


Fig. 3b.
Vergrößerung des Gebietes 900—1300° abs. der Fig. 3a.

sehr deutlich erkennen lassen. Diese Tatsache ist durchaus verständlich, wenn man bedenkt, daß die Gleichgewichtsbedeckung auf dem Draht bei höheren Drucken auch dichter ist und infolgedessen eine höhere Temperatur nötig ist, um ihn freizuhalten.

Um nun den Ausbeutefaktor A zahlenmäßig zu bestimmen, wurde eine $i_+ - T_0$-Kurve aufgenommen und mit der bei 100%iger Ausbeute

theoretisch zu erwartenden Kurve verglichen. Bei 100%iger Ausbeute ist der Ionenstrom durch die Zahl $\bar{s}_{\varkappa}$ der pro sec auftreffenden Atome gegeben, also

$$i_{+\,(\max)} = \bar{s}_{\varkappa} \cdot e \quad (e = \text{Elementarladung}). \tag{5}$$

Nach der kinetischen Gastheorie ist nun

$$\bar{s}_{\varkappa} = \frac{p \cdot F}{\sqrt{\frac{2\pi M k T_0}{L}}}. \tag{6}$$

Hierin bedeuten:

p den Druck in abs. Maß (dyn/cm²),
F die Oberfläche,
k die Boltzmann-Konstante,
L die Loschmidtsche Zahl,
M das Molekulargewicht und
T_0 die absolute Temperatur des Dampfes.

Durch Einsetzen der Zahlenwerte und Umrechnung des Druckes auf mm Hg ergibt sich daraus:

$$i_{+\,(\max)} = 5640 \frac{F}{\sqrt{M}} \cdot \frac{p_{\text{mm Hg}}}{\sqrt{T_0}} \equiv C \cdot \frac{p_{(\text{mm Hg})}}{\sqrt{T_0}}. \tag{7}$$

Unter Berücksichtigung der Drahtoberfläche F, des Atomgewichts und der Dampfdruckkurve des Natriums wurde hieraus i_+ als Funktion von T_0 bestimmt und in logarithmischem Maßstab in Fig. 3c eingetragen. Werden nun die für $i_+ \equiv i_{+\,(\max)} \cdot A$ gefundenen Werte in derselben Figur eingetragen, so müssen sie eine zur $i_{+\,(\max)}$-Kurve äquidistante und um log A entfernte Kurve ergeben. Dies ist auch bei diesen und den folgenden Messungen mit wenigen Abweichungen recht gut, besonders bei Na, erfüllt. Aus der Höhendifferenz der berechneten $i_{+\,(\max)}$ und der gemessenen i_+-Kurve kann man dann direkt die Ausbeute A ablesen.

Die $i_+ - T_0$-Kurven wurden nun in der Weise aufgenommen, daß die Drahttemperatur konstant gehalten und i_+ einmal bei aufsteigender und einmal bei abfallender Ofentemperatur beobachtet wurde. Der bei Kugel (1) verhältnismäßig große Unterschied zwischen steigendem und fallendem Zweig ist durch die Wärmeträgheit des Systems und die Geschwindigkeit der Aufheizung bzw. Abkühlung bedingt. Bei den weiteren Messungen konnte diese Streuung durch langsameres Aufheizen und Abkühlen stark herabgesetzt werden. In Fig. 3c wurde daher durch die beiden Zweige eine mittelnde Gerade gelegt, der sich auch die aus Fig. 3a übernommenen

Werte gut anpaßten. Aus derselben Figur ersieht man auch den Ausbutefaktor der Kugel (3) (Na an W), deren $i_+ - T_f$-Aufnahmen jedoch nicht

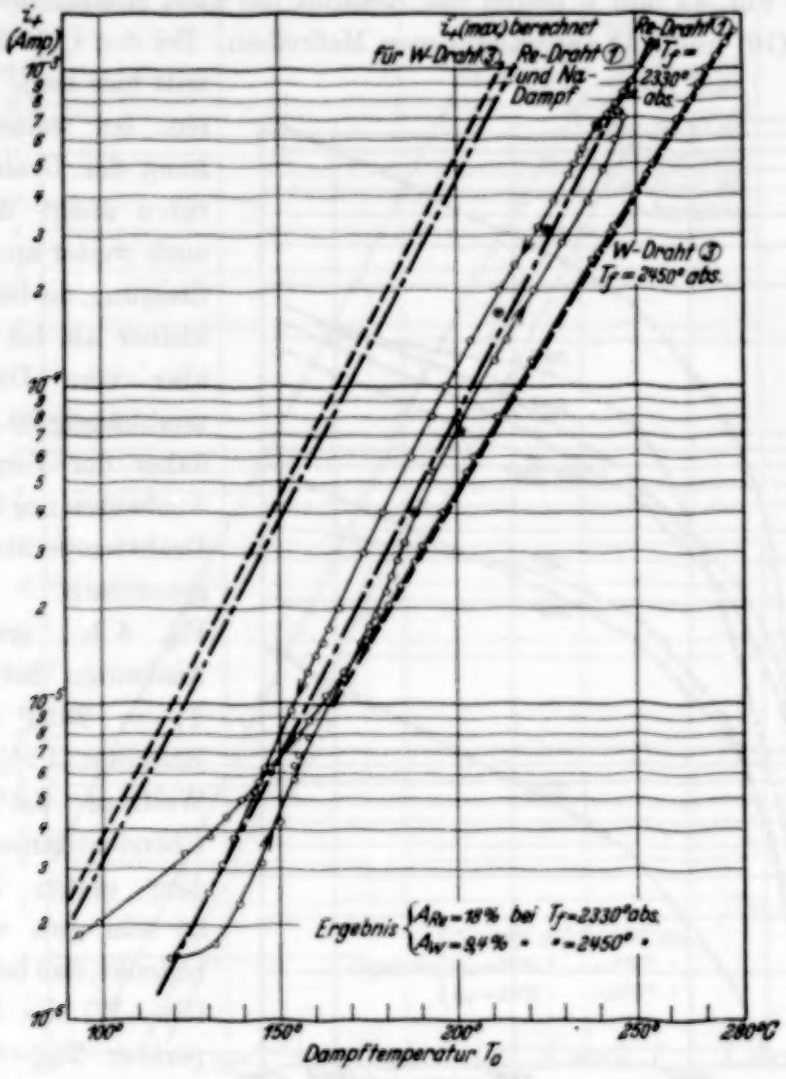


Fig. 3c.

Abhängigkeit des Ionenstromes von der Dampftemperatur für Na an Re und W bei verschiedenen Drahttemperaturen nach Messungen an Kugeln 1 und 3. ⊙ Aus Fig. 3a übernommene Werte.

angegeben sind, da sich dabei, wahrscheinlich infolge eines geringen ThO_2-Gehalts, störende Effekte gezeigt hatten. Die Abweichung der $i_+ - T_0$-Kurve des Wolframdrahtes bei tieferen Temperaturen ist eine Folge der Aufheizung der Kugelwände durch den Glühdraht selbst, d. h. am Thermometer wurde eine tiefere Temperatur abgelesen als der Dampf besaß. Durch größere Kugeldurchmesser konnte dieser Effekt bei den folgenden Versuchen vermieden werden. Auf die Zahlenwerte der Ausbeute, deren Mittelwert

für den Rheniumdraht hier 18%, für den Wolframdraht 9,4% betrug, wird später nochmals zusammenfassend eingegangen.

Die Fig. 4a und b zeigen das Resultat der ganz entsprechend an den Kugeln (10) und (11) aufgenommenen Meßreihen. Bei den $i_+ - T_f$-Kurven tritt hier keine Sättigung ein, bei weiterer Erhöhung der Drahttemperaturen steigt der Strom auch weiter an, mit einer Steigung, die bei Rhenium kleiner als bei Wolfram, aber vom Dampfdruck unabhängig ist. Es wurde daher der Vergleich der Ausbeuten nur für gleiche Drahttemperaturen vorgenommen. Die aus Fig. 4 b ersichtlichen Ausbeuten betragen bei $T_f = 2310^0$ abs. für Rhenium 18% und für Wolfram 8,4%. Die Übereinstimmung mit dem ersten Kugelpaar ist sehr gut, wenn man bedenkt, daß bei Kugel (3) (Na—W) die Drahttemperatur $T = 2450^0$ abs., also höher als bei Kugel (10) war. An der $i_+ - T_0$-Kurve der Kugel (11) bemerkt man bei 255° C Dampftemperatur ein plötzliches Umbiegen. Dieses ist durchaus reell und damit zu erklären, daß bei diesem Dampfdruck ($2 \cdot 10^{-3}$ mm Hg) die Drahttemperatur nicht mehr ausreicht, um eine Adsorption von Na-Atomen zu verhindern, so daß sich der Draht mit einer Oberflächenschicht bedeckt, die die Ausbeute naturgemäß stark herabsetzt.

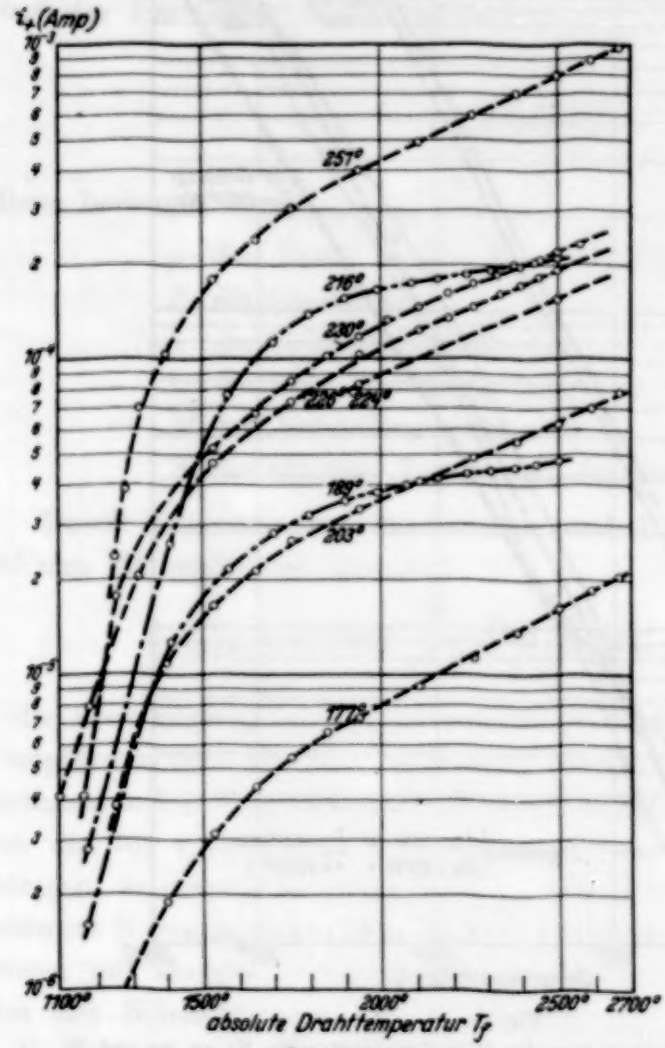


Fig. 4a.
Abhängigkeit des Ionenstromes von der Drahttemperatur bei verschiedenen Dampftemperaturen (in °C) — —: Na—W (Kugel 10). —·—: Na—Re (Kugel 11).

Für die Cs-Messungen mußte eine neue Kugelkonstruktion gewählt werden, um Kriechströme zwischen der Anoden- und Kathodeneinführung

zu verhindern. Auch Becker[1]) hatte festgestellt, daß Cäsium leicht leitende Oberflächenschichten am Glas bildet. Bei der Neukonstruktion (siehe Fig. 6)

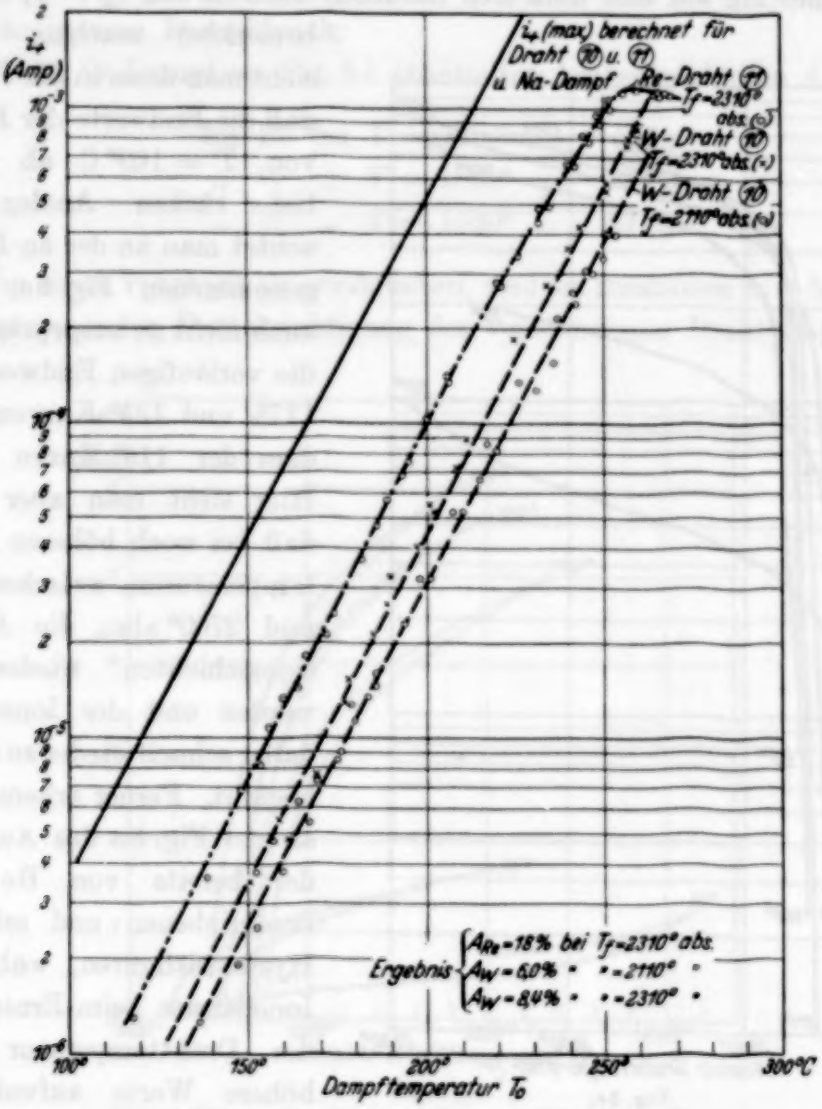


Fig. 4b.
Abhängigkeit des Ionenstromes von der Dampftemperatur.
— —: Na—W (Kugel 10). — · —: Na—Re (Kugel 11).

war die eine Durchführung durch ein langes Ansatzrohr von der Kugel getrennt, so daß durch Erwärmen des Ansatzrohres die leitende Schicht zwischen den beiden Durchführungen zerstört werden konnte. Die schon oben geschilderte Erscheinung des plötzlichen Absinkens der Ausbeute bei höheren Temperaturen tritt besonders deutlich bei den Cs-Messungen

[1]) J. A. Becker, l. c.

auf; dies ist aus Fig. 5d ersichtlich, die im übrigen ganz den Fig. 3c und 4b entspricht. Auch hier tritt das plötzliche Umbiegen bei Drucken von etwa $2 \cdot 10^{-3}$ mm Hg auf und muß sich natürlich auch in den $i_+ - T_f$-Kurven bemerkbar machen. Daher sieht man dann in der Fig. 5a, daß die Endwerte der Kurven von $T = 109^0$ C ab wieder tiefer rücken. Analog beobachtet man an der an Re aufgenommenen Fig. 5c, wenn auch nicht so ausgeprägt, daß die vorläufigen Endwerte der 117°- und 135°-Kurven unter dem der 113°-Kurve liegen. Hier sieht man aber auch, daß bei noch höheren Drahttemperaturen, zwischen 2600 und 2700° abs., die Adsorptionsschichten wieder frei werden und der Ionenstrom daher schnell wieder zu steigen beginnt. Ferner erkennt man an der Fig. 5c das Auftreten der bereits von Becker[1]) beschriebenen und erklärten Hysteresisfiguren, wobei der Ionenstrom beim Erniedrigen der Drahttemperatur etwas höhere Werte aufweist als beim Steigen. Diese Erscheinung tritt also, wie man sieht, auch an Re-Drähten auf. Es sind allerdings nicht sämtliche rücklaufenden Kurven aufgenommen worden. Einige der zur Fig. 5a gehörenden Hysteresisfiguren sind der Übersichtlichkeit halber gesondert in der Fig. 5b wiedergegeben. Auch hier im Cs-Dampf tritt, wie auch schon an Kugel (10) und (11) beobachtet, keine vollständige Sättigung des Ionenstromes mit der Draht-

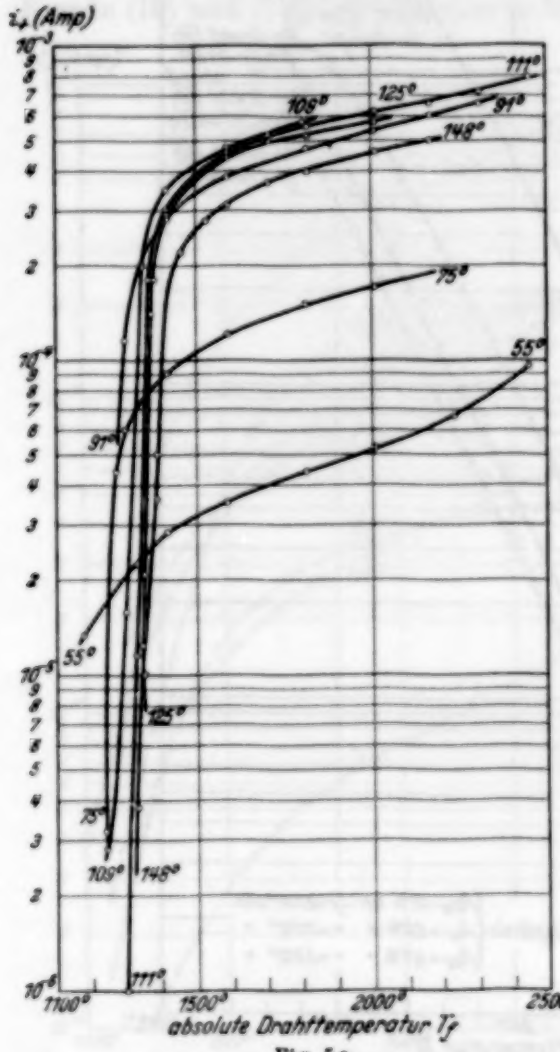


Fig. 5a.

Abhängigkeit des Ionenstromes von der Drahttemperatur bei verschiedenen Dampftemperaturen (in °C) *ohne* die rücklaufenden Zweige (siehe die Fig. 5b), für Cs—W, Kugel 13.

[1]) J. A. Becker, l. c.

temperatur auf, und zwar ist der weitere Anstieg bei den Kugeln (11), (12), (13) ungefähr gleich, während er bei der Kugel (10) (Na—W) einen mehr als doppelt so großen Wert hat. In allen Fällen ist er dabei ziemlich unabhängig vom Dampfdruck.

Die für Cs-Dampf aus Fig. 5d ermittelten Ausbeutefaktoren A betragen

für Re	bei $T = 2300^0$ abs.:		48%,
„ W	„ $T = 1830^0$	„	29%,
„ W	„ $T = 1520^0$	„	21%.

Um einen Vergleich zu ermöglichen, sind sie zusammen mit den vorher gemessenen unter Berücksichtigung der verschiedenen Drahttemperaturen

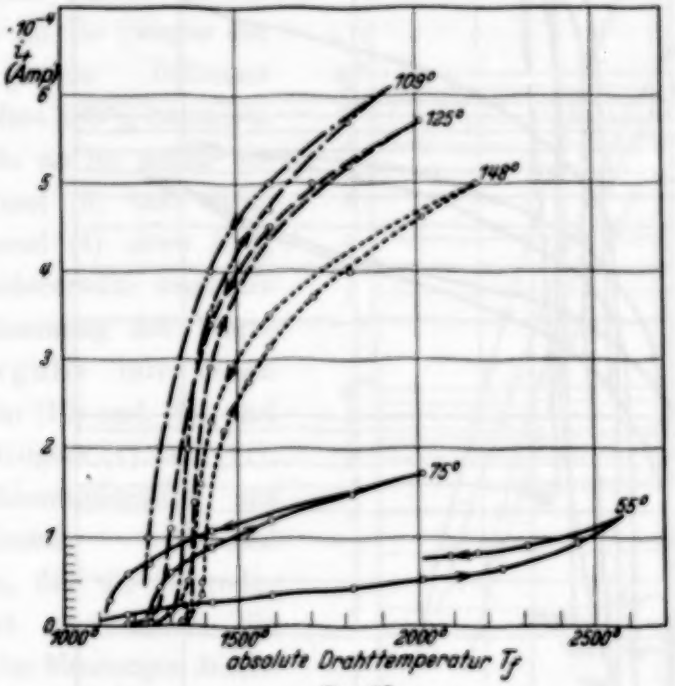


Fig. 5b.
Einige Kurven der Fig. 5a *mit* den rücklaufenden Zweigen (in gewöhnlichen Koordinaten) für Cs—W, Kugel 13.

in Fig. 7 graphisch zusammengestellt. Dort sind auch die Anstiege eingezeichnet, die nach den $i_+ - T_f$-Kurven der verschiedenen Kugeln zu urteilen, die Ausbeutefaktoren bei Variierung der Drahttemperatur mitmachen würden. Danach dürfte bei 2300° abs. die Ausbeute von Cs-Dampf an W diejenige an Re nicht erreichen, obwohl dies auf den ersten Blick der Fall zu sein scheint, da die betreffenden Werte genau auf einer Geraden liegen. Bei der Kugel (1) ist gar kein, bei der Kugel (11) nur ein schwacher Anstieg vorhanden, so daß man zusammenfassend die Temperaturabhängig-

keit der Na—Re-Ausbeute als gering bezeichnen kann. Die an den Kugeln (3) und (10) gemessenen Na—W-Ausbeuten passen sich der zugehörigen Anstiegsgeraden innerhalb der Meßgenauigkeit gut an, ebenso auch die von

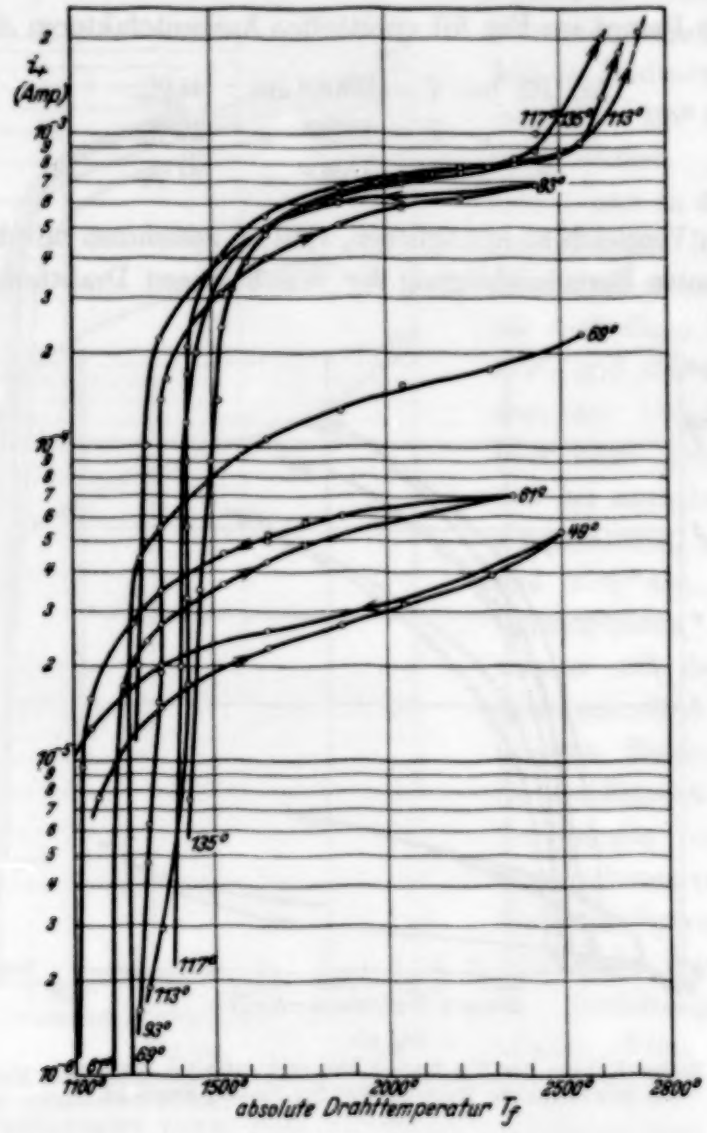


Fig. 5c.
Abhängigkeit des Ionenstromes von der Drahttemperatur bei verschiedenen Dampftemperaturen (in °C) nach Messungen an Kugel 12 für Cs—Re.

Morgulis[1]) gefundenen Werte. Jeder dieser in der Figur mit (*M*) bezeichneten Werte stellt eine Mittelung aus sechs Werten dar, die bei verschiedenen Drucken zwischen 10^{-6} und 10^{-3} mm Hg von Morgulis bestimmt worden waren. Für die Kombination Na—W ist ferner der nach den Langmuir-

[1]) N. D. Morgulis, l. c.

schen Formeln (2) und (4) zu erwartende Gang der Ausbeute mit der Drahttemperatur eingezeichnet. Wie man sieht, stimmen Morgulis und unsere Werte nur mit der älteren Fassung (2) genügend überein, was jedoch keine Entscheidung für die ältere Formel zu bedeuten braucht, da diese Übereinstimmung bei den anderen Ausbeutefaktoren fehlt (siehe unten). So müßte z. B. in dem ganzen betrachteten Temperaturgebiet nach Formel (2) und (4) die Ausbeute für Cs sowohl an W wie an Re [wegen der relativ großen Differenz $(I - \Phi)$] fast 100% betragen, und für Na an Re müßte sie nach Formel (2) fast 50%, nach Formel (4) etwa 30% sein. Andererseits zeigt die Übereinstimmung der Werte von Morgulis mit denen der Kugeln (10) und (8), und die der Kugeln (1) und (11), deren Rheniumdrähte aus verschiedenem Material stammten, daß die Reproduzierbarkeit und damit die Realität der Messungen durchaus gewährleistet ist.

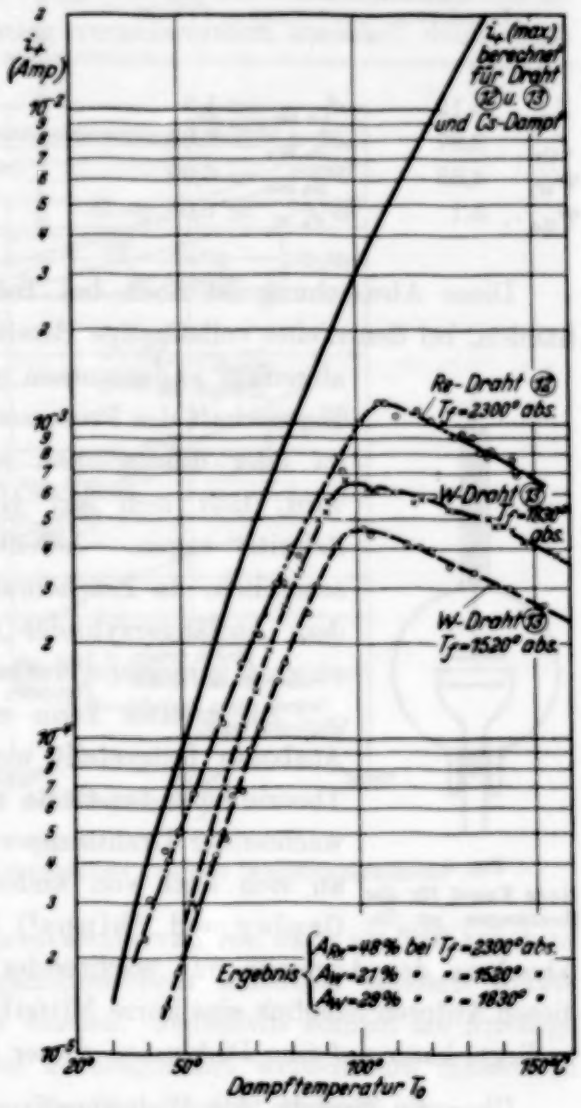


Fig. 5d.
Abhängigkeit des Ionenstromes von der Dampftemperatur. — —: Cs—W (Kugel 13) — ··: Cs—Re (Kugel 12).

Als Ergebnis unserer Messungen läßt sich folgendes feststellen:

Die Ausbeuten liegen in der von der Theorie geforderten Größenfolge: Cs Re > Cs W > Na Re > Na W[1]). Dabei sind jedoch die absoluten Werte

[1]) Wegen der größeren Ausbeute an Natriumionen bei Rhenium als bei Wolfram ist ersteres das gegebene Elektrodenmaterial zur Herabsetzung des Anodenfalles in einer Natriumentladung. Derartige Röhren zeigen in der Tat einen um mehrere Volt verminderten Anodenfall.

der Ausbeute erheblich kleiner als die von der Theorie geforderten (vgl. Fig. 7 und Tabelle).

Austrittsarbeiten $= \Phi$ (Volt) Ionisierungsspannungen $= I$ (Volt) $\Delta = \Phi - I$				Ausbeuten bei 2300° Drahttemperatur
I_{Na}	5,12	$\Delta_{Cs\,Re}$	$= 1{,}2$	für Cs an Re: (50 $\pm$ 5) %
I_{Cs}	3,87	$\Delta_{Cs\,W}$	$= 0{,}66$	für Cs an W: (45 $\pm$ 5) %
Φ_W	4,53	$\Delta_{Na\,Re}$	$= 0{,}02$	für Na an Re: (20 $\pm$ 2) %
Φ_{Re}	5,1	$\Delta_{Na\,W}$	$= 0{,}6$	für Na an W: (8,5 $\pm$ 1) %

Diese Abweichung ist noch bei Temperaturen des Heizfadens vorhanden, bei denen eine vollständige Beseitigung der adsorbierten Schichten allgemein angenommen wird. Ob diese Erscheinung eine Eigenschaft des Prozesses der Oberflächenionisation selbst ist oder durch einen sekundären Effekt vorgetäuscht wird, läßt sich auf Grund unserer Messungen nicht definitiv sagen. Jedenfalls erscheint letzteres unwahrscheinlich, da Erscheinungen wie Photoemission der auf dem Auffängerzylinder adsorbierten Schichten nur eine zu groß gemessene Ausbeute bewirken können.

Fig. 6.
Neue Kugel für die Messungen an Cs.

Als zweites kann eine Temperaturabhängigkeit der Ausbeute festgestellt werden, die im Gegensatz zu der Theorie auch für Cs Re und Cs W in einer Zunahme mit wachsender Drahttemperatur besteht. Diese Zunahme ist an sich auch von anderen Autoren festgestellt worden. Copley und Phipps[1]) finden hingegen für K—W eine Abnahme der Ausbeute mit wachsender Temperatur. Da jedoch von diesen Autoren lediglich eine kurze Mitteilung über ihre Versuchsergebnisse vorliegt, kann auf eine Diskussion dieser Frage nicht eingegangen werden.

Über die Ursache des Weiteranstieges der Ausbeute mit der Drahttemperatur bei den Kombinationen Cs—W, Cs—Re und Na—Re, die im Widerspruch zur Theorie steht, lassen sich aus den vorliegenden Messungen keine eindeutigen Schlüsse ziehen. Die erste Vermutung, daß es sich um einen an dem Kathodenblech ausgelösten Photoelektronenstrom handeln könnte, der dann bei Erhöhung der Drahttemperatur naturgemäß steigen muß, kann nicht aufrechterhalten werden; denn dann wäre nicht einzusehen, weshalb die Steigung proportional dem Dampfdruck ist. Im

[1]) M. D. Copley u. T. E. Phipps, l. c.

logarithmischen Maßstab ist sie nämlich unabhängig vom Dampfdruck (siehe oben), d. h. aber, daß sie absolut genommen bei den höheren Dampfdrucken auch im selben Maße größer wird. Man kann auch nicht die durch die Temperaturerhöhung bedingte Vergrößerung der wirksamen Oberfläche an den Drahtenden für den Anstieg verantwortlich machen; denn dann

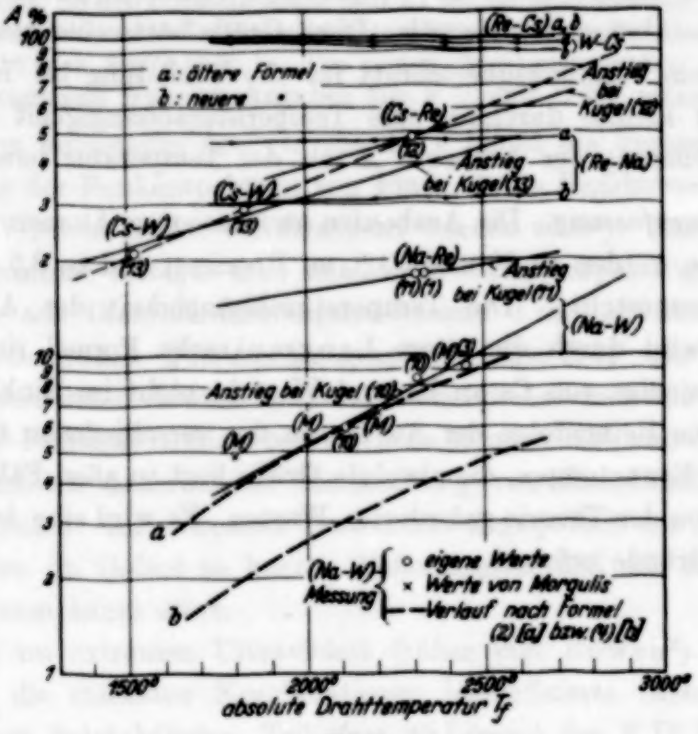


Fig. 7.
Vergleich der Ausbeuten in Abhängigkeit von den Drahttemperaturen.

dürfte dieser nicht in einem Temperaturintervall von mehr als 500° konstant bleiben, besonders nicht in logarithmischem Maßstab, sondern müßte bei steigender Temperatur kleiner werden. Jedenfalls können die Anstiege nur zu einem kleinen Teil darauf zurückgeführt werden und müssen in erster Linie durch die Natur der Oberfläche selbst bedingt sein.

Aus einer oberflächlichen pyrometrischen Beobachtung der Drahtenden bei 2300° abs. kann man schließen, daß die wirksame Drahtlänge beiderseits um etwa 0,7 mm verkürzt werden muß, daß die Ausbutefaktoren also um rund 8% der in der Fig. 7 angegebenen Werte zu vergrößern sind, worauf in der Tabelle S. 16 schon Rücksicht genommen ist. In der Figur ist das jedoch noch nicht berücksichtigt, da dieser Betrag noch innerhalb der Fehlergrenzen liegt, die aus verschiedenen Gründen mit 10% anzunehmen sind; so z. B. wegen der eben angeführten Undefiniertheit der Oberfläche und der Unbestimmtheit des Dampfdruckes,

die auf die örtlich etwas verschiedenen Wandtemperaturen zurückzuführen ist. Schließlich mag noch darauf hingewiesen sein, daß möglicherweise die im thermischen Gleichgewicht befindliche Oberflächenschicht nur mit mehr oder weniger guter Annäherung realisiert ist, so daß bei dem sich in diesem Falle ausbildenden stationären Zustande sich die für den Einzelprozeß charakteristische Größe, der Wirkungsquerschnitt für Ionisation, bemerkbar machen würde. Diese Größe hätte eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Wirkungsquerschnitt für die Umladung bei Ionen—Atom-Stößen und könnte durchaus eine Temperaturabhängigkeit besitzen, die eine Vergrößerung der Ausbeute A mit der Temperatur bewirkt.

Zusammenfassung. Die Ausbeuten an ionisierten Atomen von Natrium und Calcium werden zu 20 und 50% an Rhenium und zu 8,5 und 45% an Wolfram festgestellt. Die Temperaturabhängigkeit der Ausbeute von Na an W wird durch die ältere Langmuirsche Formel richtig wiedergegeben, diejenige von Cs an Re und W steht nicht im Einklang mit der Theorie. Die Reihenfolge der Ausbeuten der verschiedenen Systeme entspricht den Erwartungen, die absolute Größe liegt in allen Fällen erheblich unter den von der Theorie geforderten Werten. Es wird eine Anzahl hierfür möglicher Gründe erörtert.

Wellenlängen und Terme zum Fluorspektrum F IV.

Von **Bengt Edlén** in Uppsala.

(Eingegangen am 22. September 1934.)

Etwa 250 Linien im Wellenlängenbereich 140 bis 3176 Å wurden als Kombinationen in F IV identifiziert. Dadurch wurden 24 Termwerte im Singulettsystem bestimmt, 86 im Triplettsystem und 31 im Quintettsystem. Die beiden ersteren Systeme sind durch Interkombinationslinien verknüpft. Als Ionisationspotential ergibt sich 86,72 Volt. — Die neuen Ergebnisse haben gewisse Berichtigungen früherer Angaben für F V und O III veranlaßt.

Die unten mitgeteilte Analyse von F IV bildet die Fortsetzung einer Untersuchung der Funkenspektren von Fluor, deren Ergebnisse für F VII, F VI und F V schon früher veröffentlicht worden sind[1]). Die Aufnahme der Spektrogramme erfolgte teils mit einem Vakuumspektrographen mit Konkavgitter aus Glas, Krümmungshalbmesser 1 m, 1183 Ritze je mm, teils mit einem großen Quarzspektrographen Hilger E 1. Als Elektroden für die Vakuumfunken dienten Berylliumstäbe, deren einer mit LiF gefüllt war. Das LiF-Präparat enthielt beträchtliche Mengen KF, und die Spektrogramme enthielten daher außer Einmischung von Sauerstofflinien auch viele Kaliumlinien. Im extremen Ultraviolett liegt jedoch der Hauptanteil der Fluorlinien im Gebiet so kurzer Wellenlängen, daß das längerwellige Kaliumspektrum kaum stört.

F IV ist im extremen Ultraviolett früher von Bowen[2]) untersucht worden, der die stärksten Kombinationen identifizierte (siehe Tabelle 1 und 2). Einen beträchtlichen Teil (fast 40 Linien) der F IV-Linien über 2000 Å findet man unter den nicht identifizierten Linien in Dingles F III-Tabelle[3]). Der Gleichförmigkeit halber habe ich jedoch ausschließlich die von mir neu bestimmten Wellenlängenwerte angewandt.

Das Singulettsystem. Wie in O III[4]) gibt $2p\,{}^1S$ eine verhältnismäßig starke Rydberg-Reihe mit $nd\,{}^1P$ ($n = 3$ bis 5), während $2p\,{}^1D$ intensiv mit drei anderen nd-Reihen kombiniert, von denen also eine dem Triplettsystem angehören muß und in Analogie mit O III als $nd\,{}^3F_2$ identifiziert wird. Vom Termsystem mit der Grenze $2s\,2p^2\,{}^2D$ geben die $\overline{3p'}$-Terme verhältnismäßig starke Linien mit $2p\,{}^1D$ und zeigen in ihrer relativen Größe gute Übereinstimmung mit O III. Die Identifizierung von $\overline{3s'}\,{}^1D$ ist nur als Vorschlag zu werten; die $\overline{3d'}$-Terme sind hingegen sicherer begründet. Anläßlich dieser Identifizierungen wurde O III überprüft,

[1]) B. Edlén, ZS. f. Phys. **89**, 179, 597, 1934. — [2]) I. S. Bowen, Phys. Rev. **29**, 245, 1927; **45**, 82, 1934. — [3]) H. Dingle, Proc. Roy. Soc. London (A) **122**, 144, 1929. — [4]) B. Edlén, Nova Acta Reg. Soc. Sc. Upsaliensis **9**, Nr. 6, 1934.

wobei sich ergab, daß die beiden als fragliche $\overline{3d'}$-Terme angegebenen Terme[1]) keine Realität besitzen und daß derartige Terme in O III keine beobachtbaren Kombinationen geben.

Das Triplettsystem. Im extremen Ultraviolett wurden zwei Multiplette identifiziert, die $2p''\ ^3P$ bestimmen. Durch Identifizierung der wichtigsten Kombinationen vom Typus $3s - 3p$ und $3p - 3d$ mit Linien im Bereich des Quarzspektrographen wurden die $3p$-Terme bestimmt und die $3d$-Terme an $3s\ ^3P$ genau angeschlossen. Ferner wurden mehrere Übergänge $2p' - 3p$ beobachtet, die in einem verhältnismäßig langwelligen Gebiet liegen. Bei genauerer Durchsicht des Sauerstoffspektrums zeigte sich, daß entsprechende Kombinationen auch in O III schwach auftreten, nämlich $2p'\ ^3P - 3p\ ^3D$ (λ 659 — 658), $2p'\ ^3D - 3p\ ^3D$ (λ 574) und $2p'\ ^3D - 3p\ ^3P$ (λ 554).

Auch in F IV liegt dieselbe Störung vor, welche in O III $3d\ ^3F_2$ und $3d\ ^1D_2$ koppelt. Die Bezeichnung dieser beiden Termwerte ist willkürlich, wurde jedoch derart gewählt, daß Analogie mit O III beibehalten bleibt. Das Multiplett $3p\ ^3D - 3d\ ^3F,\ ^1D$ ist somit bei der in Tabelle 2 gegebenen Auslegung völlig analog in F IV und O III. Nach dieser Deutung unterscheiden sich $3d\ ^3F_3$ und $3d\ ^1D_2$ nur um 5 cm^{-1}. Im genannten Multiplett ist der letztere Termwert allerdings nur durch *eine* Kombination bestimmt, seine Realität wird aber durch die sorgfältig bestimmte Differenz der beiden extrem ultravioletten Linien λ 214 und 213 (Tabelle 1) bekräftigt, welche mit $^3F_2 - {}^1D_2$ übereinstimmt, sich aber ausgesprochen von $^3F_2 - {}^3F_3$ unterscheidet. Alle beobachteten Interkombinationen werden von den Termen $3d\ ^3F_2$ und $3d\ ^1D_2$ verursacht.

Im Multiplett $2p\ ^3P - 4d\ ^3P$ weichen die Intensitäten insofern vom normalen Verhältnis ab, als $2p\ ^3P_1 - 4d\ ^3P_2$ und $2p\ ^3P_0 - 4d\ ^3P_1$ so schwach sind, daß sie nicht beobachtet werden können. Dieselbe Intensitätsverteilung scheint auch in den folgenden Gliedern der Rydberg-Reihe zu bestehen, wodurch die Kombination $2p\ ^3P - nd\ ^3P$ das Aussehen eines Dubletts erhält, dessen langwellige Komponente schließlich mit $2p\ ^3P - nd\ ^3D$ zusammenfällt. Die Kombination $2p\ ^3P - 4d\ ^3P$ besitzt in N II vollkommen normale Intensitätsverteilung. In O III, das übrigens unter diesen homologen Spektren am intensivsten ist, ist diese Kombination unnormal schwach, und es lassen sich vom ganzen Multiplett nur zwei schwache Linien beobachten. — Von den langen nd-Reihen wird die Grenze genau angegeben, und als Ionisationspotential ergibt sich $(703766 - 745) \cdot 1{,}2336 \cdot 10^{-4} = 86{,}72$ Volt.

[1]) B. Edlén, l. c.

Tabelle 1. F IV, Singulettlinien.

I	λ_{Luft}	ν	Kombination	I	λ_{vac}	ν	Kombination
3	2794,26	35 777,2	$3p\,^1D - 3d\,^1F$	7	213,848	467 622	$2p\,^1D - 3d\,^1D$
4	2171,44	46 037,8	$3s\,^1P - 3p\,^1D$	9	208,254	480 183	$2p\,^1D - 3d\,^1F$
	λ_{vac}			[1][1])	196,968	507 697	$2p\,^1S - 4s\,^1P$
16	490,997	203 667,2	*$2p\,^1D - 2p'\,^1D$	1	186,558	536 026	$2p\,^1D - 4s\,^1P$
13	490,566	203 846,2	*$2p\,^1S - 2p'\,^1P$	3	185,484	539 130	$2p\,^1S - 4d\,^1P$
15	430,758	232 148,9	*$2p\,^1D - 2p'\,^1P$	1	178,126	561 400	$2p\,^1D - 4d\,^3F_3$
3	279,834	357 355	$2p'\,^1D - \overline{3s'}\,^1D$?	2	177,971	561 889	$2p\,^1D - 4d\,^1D$
6	270,225	370 062	*$2p\,^1S - 3s\,^1P$	4	176,367	566 999	$2p\,^1D - 4d\,^1F$
10	251,026	398 365	*$2p\,^1D - 3s\,^1P$	0	172,653	579 196	$2p\,^1S - 5d\,^1P$
0	249,744	400 410	$2p'\,^1P - \overline{3d'}\,^1D$	3	171,066	584 570	$2p\,^1D - \overline{3p'}\,^1F$
1	249,228	401 239	$2p'\,^1P - \overline{3d'}\,^1P$	2	170,187	587 589	$2p\,^1D - \overline{3p'}\,^1D$
2	233,297	428 638	$2p'\,^1D - \overline{3d'}\,^1F$	2	168,450	593 648	$2p\,^1D - \overline{3p'}\,^1P$
2	233,159	428 892	$2p'\,^1D - \overline{3d'}\,^1D$	00b	165,479	604 306	$2p\,^1D - 5d\,^3F_3$
7	220,765	452 970	$2p\,^1S - 3d.\,^1P$	0b	165,350	604 778	$2p\,^1D - 5d\,^1D$
7	214,062	467 154	$2p\,^1D - 3d\,^3F_2$	[2][2])	164,612	607 489	$2p\,^1D - 5d\,^1F$
				[1][2])	158,925	629 228	$2p\,^1D - 6d\,^1F$

Tabelle 2. F IV, Triplettlinien.

I	λ_{Luft}	ν	Kombination	I	λ_{Luft}	ν	Kombination
2	3176,08	31 476,2	$3s'\,^3P_2 - 3p'\,^3D_3$	0	2479,77	40 314,1	$3p\,^3D_3 - 3d\,^3F_2$
1	3167,74	31 559,2	$P_1 - D_2$	1	2478,05	40 342,1	$D_3 - F_3$
0	2882,99	34 676,1	$3s\,^3P_2 - 3p\,^3D_1$	2	2463,79	40 575,5	$D_1 - F_2$
2	2861,40	34 937,7	$P_2 - D_2$	5	2456,92	40 689,1	$D_3 - F_4$
2	2841,72	35 179,6	$P_1 - D_1$	4	2451,58	40 777,7	$D_2 - F_3$
5	2826,13	35 373,7	$P_2 - D_3$	2	2435,62	41 044,8	$D_1 - {}^1D_2$
3	2823,80	35 402,9	$P_0 - D_1$	3	2311,83	43 242,5	$3s\,^3P_2 - 3p\,^3P_1$
4	2820,74	35 441,3	$P_1 - D_2$	5	2298,29	43 497,2	$P_2 - P_2$
0	2764,60	36 160,9	$3s'\,^3P_2 - 3p'\,^3P_1$	2	2294,17	43 575,3	$P_1 - P_0$
1	2744,51	36 425,6	$P_2 - P_2$	2	2285,22	43 745,9	$P_1 - P_1$
0	2723,25	36 709,9	$P_0 - P_1$	2	2273,65	43 968,4	$P_0 - P_1$
0	2718,34	36 776,3	$P_1 - P_2$	3	2271,97	44 000,9	$P_1 - P_2$
0	2713,54	36 841,4	$3p\,^3P_2 - 3d\,^3D_1$	2	2297,82	43 506,1	$3p\,^3S_1 - 3d\,^3P_2$
1	2706,66	36 935,0	$P_2 - D_2$	1	2286,69	43 717,8	$S_1 - P_1$
3	2695,45	37 088,5	$P_2 - D_3$	0	2280,72	43 832,2	$S_1 - P_0$
1	2695,03	37 094,3	$P_1 - D_1$				
2	2688,11	37 189,8	$P_1 - D_2$	1	2211,07	45 212,9	$3p\,^3D_3 - 3d\,^3D_3$
1	2682,60	37 266,2	$P_0 - D_1$	0	2197,36	45 494,9	$D_2 - D_2$
[3][3])	2515,57	39 740,4	$3s\,^3P_2 - 3p\,^3S_1$		λ_{vac}		
1	2484,06	40 244,5	$P_1 - S_1$				
2	2515,01	39 749,3	$3p\,^3P_2 - 3d\,^3P_2$	16	679,217	147 228,4	*$2p\,^3P_2 - 2p'\,^3D_3$
0	2501,66	39 961,3	$P_2 - P_1$	13	679,003	147 274,8	$P_2 - D_2$
0	2498,95	40 004,8	$P_1 - P_2$	15	677,224	147 661,6	$P_1 - D_2$
0	2485,79	40 216,5	$P_1 - P_1$	13	677,154	147 676,9	$P_1 - D_1$
0	2475,31	40 386,7	$P_0 - P_1$	14	676,130	147 900,6	$P_0 - D_1$

[1]) Auch F V. — [2]) Auch O V. — [3]) Auch F III. — * Identifiziert von Bowen.

I	λ_{vac}	ν	Kombination	I	λ_{vac}	ν	Kombination
4	577,737	173 089,1	$2p'\,^3P_{12} - 2p''\,^3P_2$	1	238,099	419 993	$2p'\,^3D_{12} - \overline{3s'}\,^3D_1$
2	576,349	173 506,0	$P_0 - P_1$	[3] [1]	238,012	420 147	$D_2 - D_2$
3	576,266	173 531,0	$P_{12} - P_1$	3	237,913	420 322	$D_3 - D_3$
2	575,633	173 721,8	$P_1 - P_0$				
				2	238,042	420 094	$2p'\,^3P_{01} - 3d'\,^3D_1$
16	572,657	174 624,6	$*2p\,^3P_2 - 2p'\,^3P_{21}$	[3] [1]	238,012	420 147	$P_{12} - D_2$
15	571,384	175 013,7	$P_1 - P_{21}$	4	237,955	420 248	$P_2 - D_3$
14	571,302	175 038,8	$P_1 - P_0$				
14	570,636	175 243,1	$P_0 - P_1$	2	229,261	436 184	$2p'\,^3P - \overline{3s'}\,^3S_1$
4	498,911	200 436,6	$2p'\,^3D_2 - 2p''\,^3P_2$	1	228,645	437 359	$2p'\,^3D_3 - 3d'\,^3P_2$
7	498,790	200 485,2	$D_3 - P_2$	0	228,552	437 537	$D_2 - P_1$
4	497,842	200 866,9	$D_1 - P_1$	00	228,496	437 644	$D_1 - P_0$
6	497,802	200 883,1	$D_2 - P_1$				
5	497,363	201 060,4	$D_1 - P_0$	4	227,211	440 120	$2p'\,^3D_1 - 3d'\,^3F_2$
				5	227,101	440 333	$D_2 - F_3$
16	420,727	237 683,8	$*2p\,^3P_2 - 2p'\,^3S_1$	3	227,079	440 375	$D_3 - F_3$
15	420,041	238 072,0	$P_1 - S_1$	6	226,944	440 637	$D_3 - F_4$
14	419,644	238 297,2	$P_0 - S_1$				
0	361,208	276 849	$2p'\,^3P_{12} - 3p\,^3D_2$	1	223,497	447 433	$2p'\,^3D_{12} - 3d'\,^3D_1$
1	360,635	277 289	$P_2 - D_3$	2	223,456	447 315	$D_2 - D_2$
				3	223,394	447 640	$D_3 - D_3$
2	355,045	281 654	$2p'\,^3P_{12} - 3p\,^3S_1$				
				0	211,152	473 592	$2p'\,^3P_{12} - \overline{3d'}\,^3P_2$
0	328,213	304 680	$2p'\,^3D_3 - 3p\,^3D_3$				
				1	210,545	474 958	$2p'\,^3P_{10} - \overline{3d'}\,^3D_{21}$
1	320,192	312 313	$2p'\,^3D_1 - 3p\,^3P_0$	1	210,480	475 105	$P_2 - D_3$
2	320,004	312 496	$D_{12} - P_1$				
0	319,740	312 754	$D_2 - P_2$	2	208,549	479 504	$2p'\,^3P - \overline{3d'}\,^3S_1$
3	319,695	312 798	$D_3 - P_2$				
2	290,608	344 106	$2p'\,^3P_1 - 3s'\,^3P_0$	1	203,152	492 242	$2p\,^3P_2 - 3d\,^3F_3$
2	290,461	344 280	$P_0 - P_1$	0	202,989	492 638	$P_1 - {}^1D_2$
3	290,440	344 305	$P_{12} - P_1$				
4	290,147	344 653	$P_{12} - P_2$	4b	201,465	496 364	$2p'\,^3D - \overline{3d'}\,^3F$
				6	201,222	496 964	$*2p\,^3P_2 - 3d\,^3D_3$
1	288,267	346 901	$2p'\,^3S_1 - 3d'\,^3P_2$	8	201,160	497 117	$P_2 - D_3$
0	288,078	347 128	$S_1 - P_1$	6	201,101	497 263	$P_1 - D_1$
00	287,994	347 229	$S_1 - P_0$	7	201,063	497 357	$P_1 - D_2$
				6	201,011	497 485	$P_0 - D_1$
2	269,225	371 437	$2p'\,^3D_1 - 3s'\,^3P_0$				
3	269,076	371 642	$D_{21} - P_1$	7	200,089	499 778	$*2p\,^3P_2 - 3d\,^3P_2$
1	268,817	372 000	$D_2 - P_2$	5	200,001	499 998	$P_2 - P_1$
4	268,785	372 045	$D_3 - P_2$	5	199,934	500 165	$P_1 - P_2$
				5	199,849	500 378	$P_1 - P_1$
0	254,681	392 648	$2p'\,^3P_{01} - \overline{3s'}\,^3D_1$	5	199,804	500 490	$P_1 - P_0$
1	254,595	392 781	$P_{12} - D_2$	5	199,761	500 598	$P_0 - P_1$
2	254,491	392 941	$P_2 - D_3$				
				1	199,607	500 984	$2p'\,^3D_3 - \overline{3d'}\,^3P_2$
4	243,922	409 967	$2p'\,^3P_{12} - 3d'\,^3P_2$				
3	243,796	410 179	$P_{012} - P_1$	3	199,086	502 295	$2p'\,^3D_{21} - \overline{3d'}\,^3D_{21}$
2	243,736	410 280	$P_1 - P_0$	3	199,004	502 502	$D_3 - D_3$
7	240,371	416 024	$*2p\,^3P_2 - 3s\,^3P_1$	0	188,834	529 566	$2p'\,^3D_1 - 4d'\,^3F_2$
7	240,275	416 190	$P_1 - P_0$	1	188,758	529 779	$D_2 - F_3$
7	240,146	416 413	$P_1 - P_1$	2	188,656	530 065	$D_3 - F_4$
9	240,079	416 530	$P_2 - P_2$				
7	240,017	416 637	$P_0 - P_1$	0	188,004	531 904	$2p'\,^3D_{12} - 4d'\,^3D_{12}$
7	239,856	416 917	$P_1 - P_2$	1	187,916	532 153	$D_3 - D_3$

* Identifiziert von Bowen. — [1]) Zweimal benutzt.

I	λ_{vac}	ν	Kombination	I	λ_{vac}	ν	Kombination
3	187,240	534 074	$2p\ ^3P_2 - 3p'\ ^3S_1$	2	169,661	589 411	$2p\ ^3P_2 - 4d\ ^3P_3$
2	187,105	534 459	$P_1 - S_1$	1	169,610	589 588	$P_2 - P_1$
		[534 686][1])	$P_0 - S_1$	1	169,502	589 964	$P_1 - P_1$
				1	169,481	590 037	$P_1 - P_0$
2	181,655	550 494	$2p\ ^3P_2 - 3p'\ ^3D_2$				
4	181,571	550 749	$P_2 - D_3$	2	169,166	591 135	$2p'\ ^3D - \overline{4d'}\ ^3F$
4	181,521	550 900	$P_{10} - D_{21}$	1	158,601	630 513	$2p\ ^3P_2 - 5d\ ^3D_3$
0	180,029	555 466	$2p\ ^3P_2 - 3p'\ ^3P_1$			[630 810][1])	$P_2 - P_2$
2	179,943	555 732	$P_2 - P_2$	0	158,398	631 321	$P_1 - P_{10}$
00	179,907	555 843	$P_1 - P_1$	0	153,141	652 993	$2p\ ^3P_2 - 6d\ ^3D_3$
1	179,827	556 090	$P_{01} - P_{12}$	0	153,102	653 159	$P_{10} - D_{21}$
1	178,805	559 268	$2p\ ^3P_2 - 4s\ ^3P_1$				$P_2 - P_2$
1	178,724	559 522	$P_1 - P_0$	00	152,997	653 608	$P_1 - P_{10}$
3	178,670	559 691	$P_{21} - P_{21}$	00	151,079	661 905	$2p\ ^3P_2 - 4p'\ ^3D_2$
		[559 881][1])	$P_0 - P_1$	1	151,005	662 230	$P_2 - D_3$
1	178,540	560 099	$P_1 - P_2$	1	150,977	662 353	$P_{10} - D_{21}$
0	176,110	567 827	$2p'\ ^3P - \overline{4d'}\ ^3S_1$	0	150,422	664 796	$2p\ ^3P_2 - 4p'\ ^3P_{21}$
				0	150,335	665 181	$P_{10} - P_{210}$
3	169,839	588 793	$2p\ ^3P_2 - 4d\ ^3D_3$				
3	169,790	588 963	$P_1 - D_2$	00	140,816	710 147	$2p\ ^3P_2 - 5p'\ ^3D_3$
2	169,748	589 109	$P_0 - D_1$	00	140,781	710 323	$P_{10} - D_{21}$

Tabelle 3. F IV, Quintettlinien.

I	λ_{Luft}	ν	Kombination	I	λ_{Luft}	ν	Kombination
0	2807,46	35 608,9	$3s'\ ^5P_3 - 3p'\ ^5D_1$	1	2536,62	39 410,7	$3s'\ ^5P_3 - 3p'\ ^5P_2$
1	2806,00	35 627,4	$P_3 - D_3$	3	2523,67	39 612,9	$P_{32} - P_{31}$
2	2796,80	35 744,7	$P_2 - D_2$	00	2516,27	39 729,4	$P_2 - P_2$
1	2788,56	35 850,3	$P_1 - D_1$	0	2508,31	39 855,4	$P_1 - P_1$
3	2785,96	35 883,7	$P_3 - D_4$	1	2503,57	39 930,8	$P_2 - P_3$
2	2781,18	35 945,4	$P_2 - D_3$	1	2501,10	39 970,3	$P_1 - P_2$
1	2778,03	35 986,1	$P_1 - D_2$		λ_{vac}		
						[428 217][3])	$2p'\ ^5S_2 - 3s'\ ^5P_1$
0	2648,18	37 750,5	$3p'\ ^5D_4 - 3d'\ ^5F_4$	5	233,393	428 462	$S_2 - P_2$
1	2640,63	37 858,4	$D_3 - F_3$	6	233,222	428 776	$S_2 - P_3$
3	2635,37	37 934,0	$D_4 - F_5$				
0	2634,42	37 946,6	$D_2 - F_2$	2	197,108	507 336	$2p'\ ^5S_2 - 3d'\ ^5D_{23}$
3	2630,28	38 007,4	$D_3 - F_4$	6	196,448	509 041	$S_2 - P_3$
2	2626,74	38 058,7	$D_2 - F_3$	5	196,390	509 191	$S_2 - P_2$
0d	2625,51	38 076,5	$D_0 - F_1$	4	196,351	509 292	$S_2 - P_1$
		[38 082][2])	$D_1 - F_2$				
				00	175,132	570 998	$2p'\ ^5S_2 - 4s'\ ^5P_2$
2	2557,93	39 082,3	$3p'\ ^5P_3 - 3d'\ ^5D_4$	0	175,033	571 321	$S_2 - P_3$
00	2555,59	39 118,1	$P_2 - D_1$				
1	2554,47	39 135,3	$P_2 - D_2$	2	166,499	600 604	$2p'\ ^5S_2 - 4d'\ ^5P_3$
1+	2551,61	39 179,1	$P_2 - D_3$	2	166,444	600 803	$S_2 - P_{21}$
00	2548,45	39 227,8	$P_1 - D_0$				
0+	2548,10	39 233,2	$P_1 - D_1$	6	155,673	642 372	$2p'\ ^5S_2 - 5d'\ ^5P_3$
0	2546,98	39 250,5	$P_1 - D_2$	0	155,624	642 574	$S_2 - P_{21}$

[1]) Von F V überdeckt. — [2]) Von F III überdeckt. [3]) Von O IV überdeckt.

Tabelle 4. F IV, Singuletterme.

$2p\ ^1S_0$	650 222	$2p'\ ^1P_1$	446 376	$2p''\ ^1S_0$	—
$^1D_2$	678 525	$^1D_2$	474 858	$^1D_2$	—

Grenze: $2s^2\,2p\ ^2P_2$ (= 0).

$3s\ ^1P_1$	280 160,0	2,5034	$3d\ ^1P_1$	197 252	2,9835
$4s\ ^1P_1$	142 499	3,5101	$^1D_2$	210 902	2,8853
			$^1F_3$	198 345,0	2,9752
$3p\ ^1D_2$	234 122,2	2,7385	$4d\ ^1P_1$	111 092	3,9755
			$^1D_2$	116 636	3,8799
			$^1F_3$	111 526	3,9677
			$5d\ ^1P_1$	71 026	4,9719
			$^1D_2$	73 747	4,8793
			$^1F_3$	71 036	4,9716
			$6d\ ^1F_3$	49 297	5,9679

Grenze: $2s\,2p^2\ ^2D_3$ (— 152129).

$\overline{3s'}\ ^1D_2$	117 503	2,5518	$\overline{3d'}\ ^1P_1$	45 137	2,9833
			$^1D_2$	45 966	2,9771
$\overline{3p'}\ ^1P_1$	84 877	2,7217	$^1F_3$	46 220	2,9752
$^1D_2$	90 936	2,6876			
$^1F_3$	93 955	2,6711			

Tabelle 5. F IV, Tripletterme.

$2p\ ^3P_0$	703 766,4	*225,2*	$2p'\ ^3S_1$	465 469,2		$2p''\ ^3P_0$	354 803,4	*— 193,0*
$^3P_1$	703 541,2	*388,2*	$^3P_0$	528 502,3	*— 22,1*	$^3P_1$	354 996,4	*— 443,0*
$^3P_2$	703 153,0		$^3P_1$	528 524,4	*— 5,0*	$^3P_2$	355 439,4	
			$^3P_2$	528 529,4				
			$^3D_1$	555 864,8				
			$^3D_2$	555 877,5	*— 12,7*			
			$^3D_3$	555 924,6	*— 47,1*			

Grenze: $2s^2\,2p\ ^2P_2$ (= 0); $^2P_1$ (+ 745).

$3s\ ^3P_0$	287 349,1	*222,5*		$3d\ ^3P_0$	203 049,9	*— 114,4*		
$^3P_1$	287 126,6	*503,6*		$^3P_1$	203 164,3	*— 212,0*		
$^3P_2$	286 623,0		2,4750	$^3P_2$	203 376,3		2,9382	
$4s\ ^3P_0$	144 019	*134*		$^3D_1$	206 285,0	*94,2*		
$^3P_1$	143 885	*423*		$^3D_2$	206 190,8	*153,5*		
$^3P_2$	143 462		3,4983	$^3D_3$	206 037,3		2,9191	
				$^3F_2$	211 371,3	*463,7*	2,8871 ($^3P_1$)	
$3p\ ^3S_1$	246 882,1		2,6668	$^3F_3$	210 907,6	*347,4*		
$^3P_0$	243 551,2	*170,6*		$^3F_4$	210 560,2		2,8876	
$^3P_1$	243 380,6	*254,8*		$4d\ ^3P_0$	113 504	*— 61*		
$^3P_2$	243 125,8		2,6873	$^3P_1$	113 565	*— 177*		
$^3D_1$	251 946,8	*261,5*		$^3P_2$	113 742		3,9289	
$^3D_2$	251 685,3	*436,0*		$^3D_1$	114 657	*79*		
$^3D_3$	251 249,3		2,6435	$^3D_2$	114 578	*218*		
				$^3D_3$	114 360		3,9183	
				$^3F_2$	117 125		3,8841 ($^3P_1$)	
				$5d\ ^3P_{01}$	72 220	*— 120*		
				$^3P_2$	[72 340]		4,9266	
				$^3D_3$	72 640		4,9163	
				$^3F_2$	74 219		4,8883 ($^3P_1$)	
				$6d\ ^3P_{01}$	49 933	*— 61*		
				$^3P_2$	49 994		5,9261	
				$^3D_3$	50 160		5,9163	

Grenze: $2s\,2p^2\,{}^4P_3$ (− 85755); ${}^4P_2$ (− 85391); ${}^4P_1$ (− 85139).

$3s'$	${}^3P_0$	184 425			$3d'$	${}^3P_0$	118 235	
	${}^3P_1$	184 227	*198*			${}^3P_1$	118 341	− *106*
	${}^3P_2$	183 876	*351*	2,5518		${}^3P_2$	118 565	− *224*
						${}^3D_1$	108 435	2,9314
$3p'$	${}^3S_1$	169 080		2,6248		${}^3D_2$	108 363	*72*
	${}^3P_1$	147 715				${}^3D_3$	108 285	*78*
	${}^3P_2$	147 450	*265*	2,7439		${}^3F_2$	115 745	3,0080
	${}^3D_1$	152 848				${}^3F_3$	115 543	*202*
	${}^3D_2$	152 668	*180*			${}^3F_4$	115 288	*255*
	${}^3D_3$	152 400	*268*	2,7152	$4d'$	${}^3D_{12}$	23 968	2,9553
$4p'$	${}^3P_2$	38 357		3,7612		${}^3D_3$	23 772	*196*
	${}^3D_3$	40 923		3,7229		${}^3F_2$	26 299	4,0038
$5p'$	${}^3D_3$	− 6 994		4,7214		${}^3F_3$	26 099	*200*
						${}^3F_4$	25 860	*239*
								3,9662

Grenze: $2s\,2p^2\,{}^2D_3$ (− 152129); ${}^2D_2$ (− 152152).

$\overline{3s'}$	${}^3D_1$	135 866			$\overline{3d'}$	${}^3S_1$	49 027	2,9543
	${}^3D_2$	135 747	*119*			${}^3P_2$	54 939	2,9119
	${}^3D_3$	135 591	*156*	2,4702		${}^3D_{12}$	53 570	*146*
						${}^3D_3$	53 424	2,9226
						${}^3F_{234}$	59 542	2,8801
					$\overline{4d'}$	${}^3S_1$	− 39 300	3,9447
						${}^3F_{234}$	− 35 230	3,8755

Grenze: $2s\,2p^2\,{}^2S_1$ (− 196820).

$\overline{3s'}$	${}^3S_1$	92 343	2,4641

Tabelle 6. F IV, Quintetterme.

$2p'\,{}^5S_2$ 629260

Grenze: $2s\,2p^2\,{}^4P_3$ (− 85755); ${}^4P_2$ (− 85391); ${}^4P_1$ (− 85139).

$3s'$	${}^5P_1$	201 043,4			$3d'$	${}^5P_1$	119 968	
	${}^5P_2$	200 802,0	*241,4*			${}^5P_2$	120 069	− *101*
	${}^5P_3$	200 484,0	*318,0*	2,4766		${}^5P_3$	120 219	− *150*
$4s'$	${}^5P_2$	58 262				${}^5D_0$	121 960,3	2,9195
	${}^5P_3$	57 939	*323*	3,4955		${}^5D_1$	121 954,9	*5,4*
						${}^5D_2$	121 937,8	*17,1*
$3p'$	${}^5S_2$	—				${}^5D_3$	121 894,1	*43,7*
	${}^5P_1$	161 188,1				${}^5D_4$	121 788,8	*105,3*
	${}^5P_2$	161 073,2	*114,9*			${}^5F_1$	[127 185]	2,9085
	${}^5P_3$	160 871,2	*202,0*	2,6681		${}^5F_2$	127 110,3	
	${}^5D_0$	[165 259]				${}^5F_3$	126 998,2	*112,1*
	${}^5D_1$	165 193,1				${}^5F_4$	126 849,8	*148,4*
	${}^5D_2$	165 057,2	*135,9*			${}^5F_5$	126 666,3	*183,5*
	${}^5D_3$	164 856,6	*200,6*					2,8749
	${}^5D_4$	164 600,3	*256,3*	2,6482	$4d'$	${}^5P_{12}$	28 457	
						${}^5P_3$	28 656	− *199*
					$5d'$	${}^5P_{12}$	− 13 314	3,9174
						${}^5P_3$	− 13 112	− *202*
								4,9162

Bei den Termen mit der Grenze $2s\,2p^2\,{}^4P$ zeigt $3p'\,{}^3P$ hinsichtlich der Aufspaltung eine beachtenswerte Abweichung von O III. Die Intensität von $2p\,{}^3P - 3p'\,{}^3P$ ist auch relativ viel schwächer als in O III. Die Entdeckung der Terme $4d'\,{}^3F$ und ${}^3D$, welche eine Schätzung der Differenz $2s^2\,2p\,{}^2P_2 - 2s\,2p^2\,{}^4P_3$ gestatten, veranlaßte eine Überprüfung der Grenzbestimmungen in F VI und F V, derzufolge die absoluten Werte der F V-Quartette um etwa 1000 cm^{-1} herabzusetzen sind. Als Grenzdifferenz $2s^2\,2p\,{}^2P_2 - 2s\,2p^2\,{}^4P_3$ wurde daher jetzt 85755 angegeben statt 84755, welchen letzteren Wert man aus den veröffentlichten Termsystemen von F V erhalten würde. Die Kombination $2p'\,{}^3D - 4d'\,{}^3F$ wurde mit dem Triplett identifiziert, das früher als $2p''\,{}^4S - 3s''\,{}^4P$ in F V aufgefaßt worden war. Der letztere Übergang wird statt dessen von folgenden Linien gebildet:

I	λ	ν	
[1]	196,968	507 697	F V $2p''\,{}^4S_3 - 3s''\,{}^4P_1$ (+ F IV)
1	196,870	507 949	$S_3 - P_2$
2	196,713	508 355	$S_3 - P_3$

Der bei O III mit Vorbehalt angegebene Term $\overline{3s'}\,{}^3D$ wird jetzt durch das Auftreten des entsprechenden Terms in F IV bestätigt. In F IV wurde auch $\overline{3s'}\,{}^3S$ identifiziert. Dieser sowie einige $\overline{3d'}$-Terme und die $\overline{4d'}$-Terme können jedoch in Frage gezogen werden.

Das Quintettsystem. Das Quintettsystem ist besonders im extremen Ultraviolett sehr einfach gebaut und leicht zu analysieren. Es sei darauf hingewiesen, daß $3d'\,{}^5D$ ungewöhnliche Verhältnisse zwischen den Aufspaltungen besitzt.

Durch die vorliegende Analyse von F IV und die früher veröffentlichten von F V, F VI und F VII sind praktisch genommen alle (etwa 250) im Bereiche 86 bis 214 Å beobachteten Fluorlinien identifiziert. Oberhalb 214 Å schließt sich F III und oberhalb 350 Å F II an. Die mir möglichen Ergänzungen der beiden letzteren, von Bowen und Dingle früher ausführlich behandelten Spektren werde ich demnächst zusammen mit einer vollständigen Wellenlängentabelle und bildlicher Wiedergabe des extrem ultravioletten Teils des Fluorspektrums veröffentlichen.

Die obige Untersuchung des Fluorspektrums wurde durch Unterstützung aus dem Lennanderschen Fonde ermöglicht.

Uppsala, Physikalisches Institut der Universität, im September 1934.

Die K_α-Röntgenlinien von Kohlenstoff und Kohlenstoffverbindungen.

Von **H. Broili, R. Glocker** und **H. Kiessig** in Stuttgart.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 24. August 1934.)

1. Es wird für Graphit, Diamant und verschiedene Karbide eine von der Bindungsart abhängige Feinstruktur der Kohlenstoff-K_α-Linie beobachtet, wobei bis zu vier Komponenten auftreten können. 2. Kohlenstofflinien von Gittern mit ähnlichem Gittertypus zeigen ähnliche Feinstrukturen. 3. Eine allgemeine theoretische Deutung der Feinstrukturbefunde ist zur Zeit noch nicht möglich. 4. Die Halbwertsbreite der Kohlenstoff-K_α-Linie ist in hohem Grade von den Gitterbindungskräften abhängig. Sie ist im allgemeinen am breitesten bei den reinen Elementen; sie wird schmaler beim Einbau von Fremdatomen in das Gitter; und zwar um so mehr, je größer die Koordinationszahl und der Unterschied zwischen der Atomnummer des Kohlenstoffatoms und des Fremdatoms ist. 5. Bei einigen Karbiden ist die Voltbreite der C K_α-Linie nicht größer als die der K_α-Linie bei Molybdän, Silber usf. Die Anschauung, daß alle K_α-Linien der sehr leichten Elemente große Voltbreiten haben, ist somit nicht zutreffend.

Die Erwartung, daß bei den ultraweichen Röntgenlinien mit Erregungsspannungen von einigen hundert Volt ein Einfluß der Gitterbindungskräfte auf die Form der Linien auftreten werde, konnte erstmals durch die Untersuchungen von Glocker und Renninger bestätigt werden[1]); die Kohlenstoff-K_α-Linie mit rund 44,5 Å Wellenlänge zeigte bei Graphit und Diamant, also bei ein und demselben Element mit verschiedener Gitterstruktur, deutliche Unterschiede der Intensitätsverteilung. Karborund (SiC) lieferte eine etwas schmalere Linie von diamantartigem Typus. Bei einer Wiederholung dieser Aufnahmen auf besonders feinkörnigem Plattenmaterial durch Kiessig[2]) war bei Diamant auf der langwelligen Seite der Linie eine Begleitlinie deutlich zu sehen. Sowohl Graphit als auch Diamant ließen bei visueller Betrachtung eine Feinstruktur der Linie erkennen. Diese Feinstruktur im einzelnen quantitativ zu ermitteln, unter gleichzeitiger Ausdehnung der Untersuchungen auf weitere Kohlenstoffverbindungen bildet das Ziel der vorliegenden Arbeit[3]). Auf die von anderen Forschern [Hautot[4]), Prins[5]), Siegbahn[6]) und Magnusson] inzwischen

[1]) R. Glocker u. M. Renninger, Naturwissensch. **20**, 122, 1932; M. Renninger, ZS. f. Phys. **78**, 510, 1932. — [2]) R. Glocker (nach Versuchen gemeinsam mit M. Renninger u. H. Kiessig), Vortrag auf dem Physikertag 1932; Phys. ZS. **33**, 963, 1932. — [3]) R. Glocker u. H. Kiessig, Naturwissensch. **21**, 593, 1933 (vorläufige Mitteilung). — [4]) M. Morand u. A. Hautot, C. R. **195**, 1070, 1932; **197**, 520, 1933; A. Hautot, ebenda **195**, 1383, 1932; Journ. d. phys. **4**, 236, 1933; **5**, 20, 1934. — [5]) J. A. Prins, ZS. f. Phys. **81**, 507, 1933. — [6]) M. Siegbahn, Proc. Phys. Soc. **45**, 689, 1933; M. Siegbahn u. T. Magnusson, ZS. f. Phys. **87**, 291, 1934.

mitgeteilten Feinstrukturen der als Verunreinigungslinie auftretenden Kohlenstofflinie wird im folgenden näher eingegangen werden. Unmittelbare Beobachtungen an Graphit und Diamant und an definierten Kohlenstoffverbindungen sind bisher von anderer Seite nicht veröffentlicht worden.

Zu den Aufnahmen wurde der von Renninger (l. c.) beschriebene Gitterspektrograph benutzt. Von der 3 mm langen Teilung des Siegbahnschen Planstrichgitters mit 600 Strichen auf 1 mm ist durch eine Schneide zur Verringerung der Strahlenbreite nur etwa 1 mm wirksam. Der Glanzwinkel war $1^1/_2$ Grad statt $^1/_2$ Grad früher, was einen merklichen Intensitätsgewinn zur Folge hatte. Der Abstand der photographischen Platte vom Gitter betrug 40 oder 50 cm. Es wurden bei Graphit, Diamant, Karborund

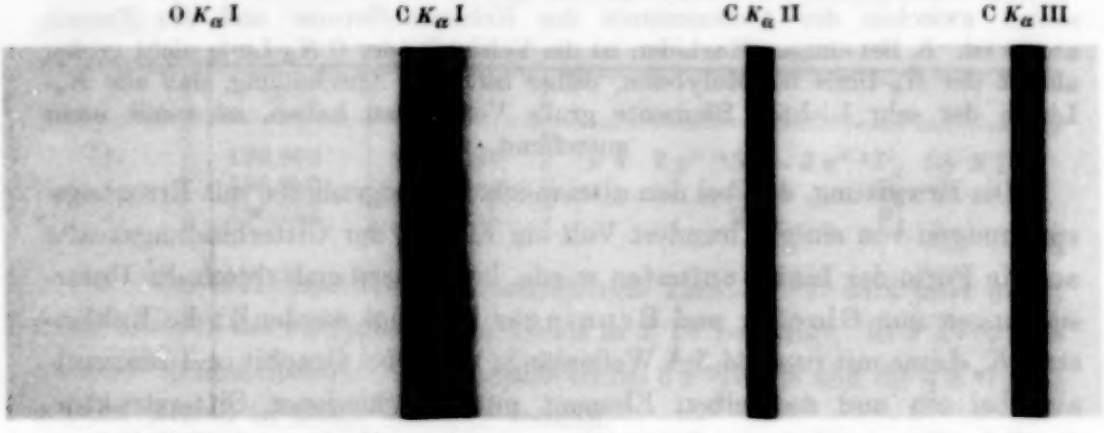


Fig. 1. Kohlenstofflinie von Diamant in drei Ordnungen (3fach vergrößert).

die ersten drei Ordnungen beobachtet. Zur Vermeidung eines Wolframniederschlages wurde die Röntgenröhre als Ionenröhre betrieben.

Die ersten drei Ordnungen der Kohlenstoff-K_α-Linie von Diamant sind in Fig. 1 zu sehen (dreifache Vergrößerung; die erste Ordnung ist stark überbelichtet). Von Fremdlinien ist nur die Sauerstofflinie vorhanden und zwar nur in erster Ordnung. Die Fig. 2a enthält in fünffacher Vergrößerung die zweite Ordnung der CK_α-Linie von Graphit[1]) und Diamant[2]). Es sind deutliche Unterschiede in der Intensitätsverteilung zu erkennen; das Intensitätsmaximum der Diamantlinie liegt auf der kurzwelligen Seite, während bei Graphit der Abfall wesentlich langsamer erfolgt; außerdem zeigt die Diamantlinie einen langwelligen Begleiter. Ein Blick auf die Fig. 2a genügt, um den überraschend großen Einfluß der Gitterbindungs-

[1]) Achesongraphit. — [2]) In dankenswerter Weise als Einkristall von der Firma Urbanek in Frankfurt a. M. zur Verfügung gestellt.

kräfte auf die Linienform wahrzunehmen. In beiden Fällen handelt es sich um Gitter, die nur Kohlenstoffatome enthalten.

Als Beispiel für die Linienformen der untersuchten Karbide ist die C K_α-Linie von SiC [Karborund][1]) und TiC [Titankarbid][2]) in erster Ordnung mit 7,3facher Vergrößerung in Fig. 2b wiedergegeben. Die Vergrößerungen der Fig. 2a und 2b sind so gewählt, daß die Dispersion gleich wird; die Linienbreiten sind daher ohne weiteres miteinander zu vergleichen. Die Linie des Karborund, dessen Gitter weitgehende Ähnlichkeit mit dem Diamantgitter hat, ist schon wesentlich schmaler; noch schmaler ist die Linie des in einem Steinsalzgitter kristallisierenden Titankarbids. Hier beträgt die Halbwertsbreite in Volt nur 3,7 Volt und überschreitet damit nicht die für die Breite der K_α-Linien der schweren Elemente Rh, Mo, Ag angegebenen Werte[3]).

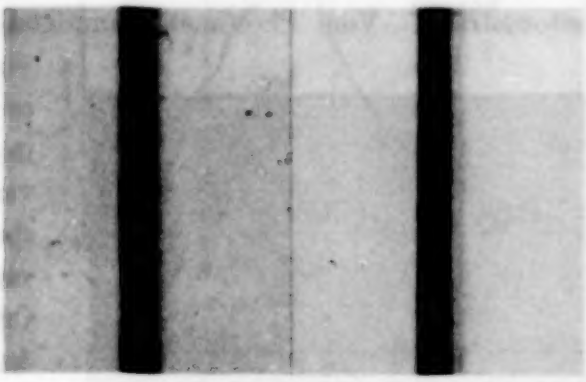


Fig. 2a. Kohlenstofflinie von Graphit und Diamant in zweiter Ordnung (5 fach vergrößert).

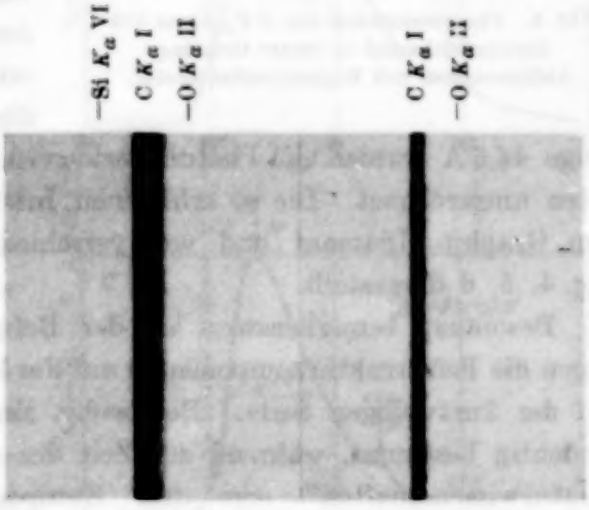


Fig. 2b. Kohlenstofflinie von Karborund und Titankarbid in erster Ordnung (7,3 fach vergrößert).

Die weit verbreitete Anschauung, daß die K_α-Linien aller leichten Elemente (Be, B, C) große Voltbreiten aufweisen, wird somit durch unsere Beobachtungen für Kohlenstoffverbindungen widerlegt. Auf die Tatsache, daß durch die Wirkung der Fremdatome des

[1]) Eine schöne Druse mit SiC-Kristallen verdanken wir den Deutschen Karborundwerken in Düsseldorf. — [2]) Neben anderen Karbiden in freundlicher Weise von der Osramstudiengesellschaft in Berlin überlassen. — [3]) M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen. 2. Aufl., S. 368ff. Berlin 1931.

Gitters die beim reinen Element breite K_α-Linie stark verschmälert wird, wird später nochzurückgekommen werden.

Zur Untersuchung der Feinstruktur wurden die Linien sowohl mit einem Registrierphotometer[1]) als auch mit einem Hartmannschen Mikrophotometer mit lichtelektrischer Zelle in Rosenberg-Schaltung mehrfach photometriert. Vom Photometer unmittelbar erhaltene Registrierkurven von Graphit und Diamant sind in einer vorläufigen Mitteilung in den „Naturwissenschaften" veröffentlicht. Als weiteres Beispiel ist eine Photometerkurve von Aluminiumkarbid (erste Ordnung) in Fig. 3 dargestellt. Auch das Plattenmaterial wurde für Aufnahmen gleicher Art variiert (Agfa-Kontrastplatte und Hauff-Prozeß-Platte). Auf Grund der von Broili und Kiessig[2]) ermittelten Schwärzungskurve dieser Emulsionenfür die Wellenlänge 44,5 Å wurden die Photometerkurven Punkt für Punkt auf Intensitäten umgerechnet. Die so erhaltenen Intensitätsverteilungen der Linien von Graphit, Diamant und von verschiedenen Karbiden[3]) sind in den Fig. 4, 5, 6 dargestellt.

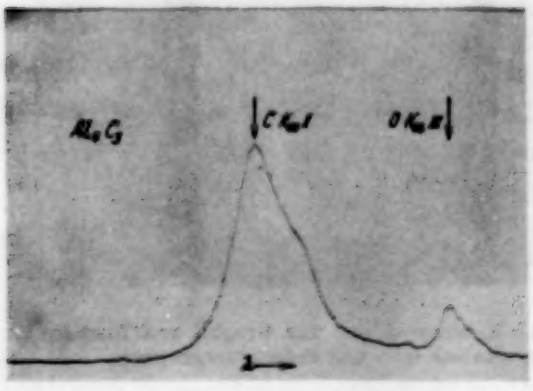


Fig. 3. Photometerkuve der C K_α-Linie von Aluminiumkarbid in erster Ordnung. Aufgenommen mit Registrierphotometer.

Besonders bemerkenswert ist der Befund in Fig. 4. Bei Diamant liegen die Feinstrukturkomponenten auf der langwelligen Seite, bei Graphit auf der kurzwelligen Seite. Bei beiden sind nun je vier Komponenten eindeutig bestimmt, während zur Zeit der vorläufigen Mitteilung in den „Naturwissenschaften" erst drei Komponenten sichergestellt waren. Karborund mit seinem dem Diamant ähnlichen Gitter hat auch eine diamantähnliche Linienform. Auf die Einzelheiten der Feinstrukturen wird später noch eingegangen werden.

---

[1]) Herrn Prof. Dr. Kulenkampff danken wir bestens für die Erlaubnis zur Benutzung des Münchener Registrierphotometers. — [2]) H. Broili u. H. Kiessig, ZS. f. Phys. **87**, 425, 1934. — [3]) Für die Überlassung wertvoller Präparate danken wir herzlich Herrn Prof. Fiechter in Basel (Be_2C), Herrn Prof. Dr. V. M. Goldschmidt und Herrn Priv.-Dozent Dr. Laves in Göttingen (B_6C von Herrn Dr. E. Podszus hergestellt), der Osram-Studiengesellschaft (TiC und TiC + TiN-Mischkristall), Herrn Prof. Dr. v. Stackelberg in Bonn (Al_4C_3), sowie Herrn Prof. Dr. Wever in Düsseldorf (Fe_3C).

Da in der Röntgenröhre vorhandene Fettdämpfe leicht zur Bildung eines Kohlenstoffniederschlages auf der Anode führen können, wurden wiederholt Kontrollaufnahmen mit reiner Metallanode hergestellt. Die Kohlenstoff-K_α-Linie trat bei Anoden aus Kupfer, Silber, Molybdän, Chrom u. a. niemals auf, wohl aber bei Berylliumanoden anläßlich der Untersuchung der Beryllium-K_α-Linie. Beryllium besitzt eine außerordentlich große Affinität zu Kohlenstoff. Die bei Berylliumanoden beobachtete Kohlenstoff-Verunreinigungslinie stimmte genau überein mit der an reinem Berylliumkarbid (Fig. 5b) erhaltenen C K_α-Linie. Es findet somit eine Karbidbildung auf Berylliumanoden statt. Damit wird ohne weiteres verständlich, daß für die Beryllium-K_α-Linie so verschiedene Formen angegeben werden. Wenn nicht besondere Vorsichtsmaßregeln ergriffen werden, wie z. B. Verdampfen der Berylliumoberfläche im Vakuum während des Betriebes, so werden die Be K_α-Linien von Berylliumkarbid oder Berylliumoxyd erhalten. Die dem Berylliummetall zugehörige Linienform ist erst kürzlich einwandfrei von O'Bryan und Skinner[1]) beobachtet worden.

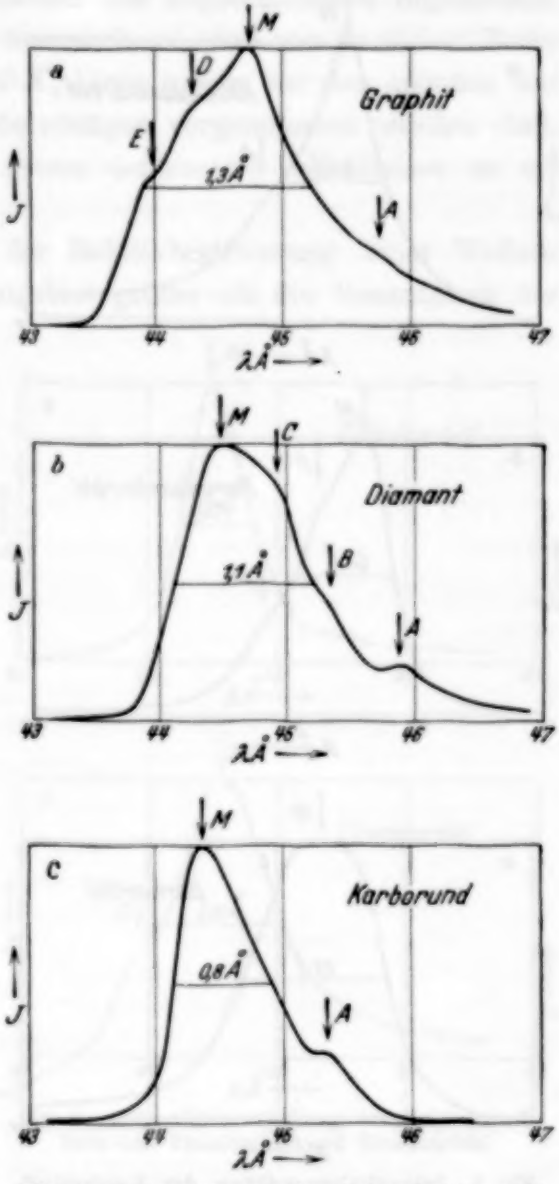


Fig. 4. Intensitätsverteilung der Kohlenstofflinie von Graphit, Diamant und Karborund.

[1]) H. M. O'Bryan u. H. W. B. Skinner, Phys. Rev. **45**, 370, 1934. Damit entfallen auch die von W. Houston, Phys. Rev. **38**, 1797, 1931 aus der Form der Berylliumlinie früher gezogenen Schlüsse zur Prüfung der verschiedenen Leitfähigkeitstheorien.

Die von Prins (l. c.) mitgeteilten Beobachtungen, daß die als Verunreinigungslinie bei metallischen Anoden auftretende Kohlenstoff-K_α-Linie je nach den Versuchsbedingungen einen breiten oder einen schmalen Typus aufweist, ist sehr wahrscheinlich auf eine verschiedenartige chemische Umsetzung der niedergeschlagenen organischen Dämpfe zurückzuführen: Der breite Typus tritt auf bei dicker Schicht des Belages, schlecht leitender Unterlage, großer Intensität, hoher Spannung; lauter Faktoren, die eine sehr starke Erhitzung des Brennfleckes bewirken. Nach den Angaben von Prins über die Wellenlänge des Maximums und den Abstand der stärkeren Komponente vom Maximum[1]) scheint es sich um die Graphitlinie zu handeln. Die Verunreinigungslinie von Siegbahn und Magnusson ist sicher eine Graphitlinie, da die Wellenlänge und der Abstand der beiden beobachteten Komponenten sehr genau mit unseren Messungen an Graphit übereinstimmt. Von Renninger ist schon eine früher unter bestimmten Versuchsbedingungen auftretende Verunreinigungslinie als Graphitlinie identifiziert worden. Der schmale Typus von Prins tritt auf bei niederer Belastung und guter Kühlung des Brennfleckes; da die Bindung des Kohlenstoffes mit Fremdatomen in unseren Versuchen bisher (mit Ausnahme des

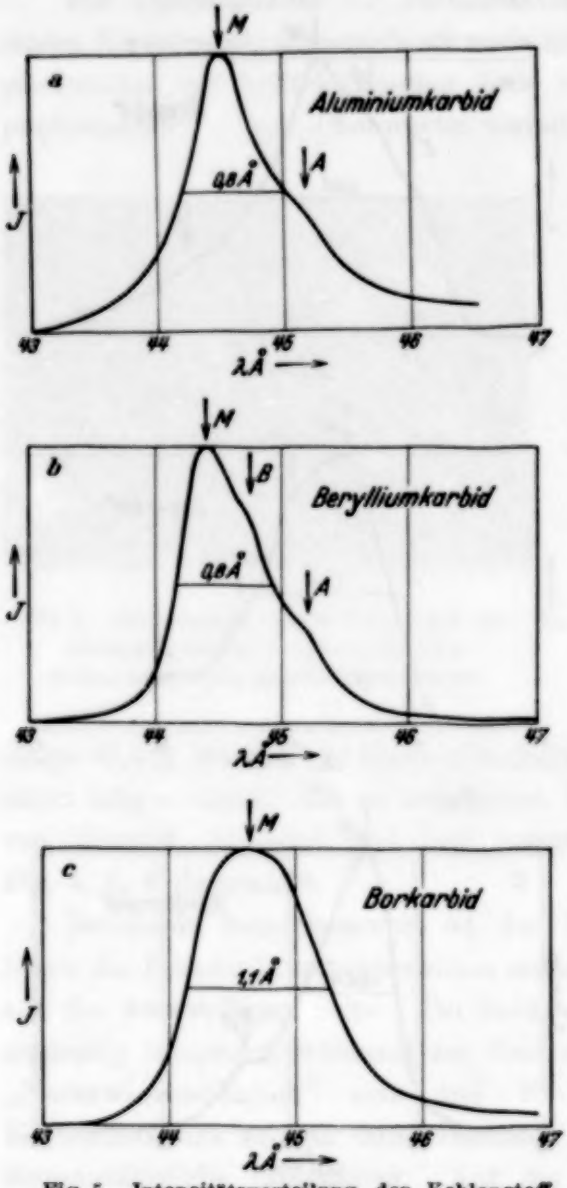


Fig. 5. Intensitätsverteilung der Kohlenstofflinie von Aluminiumkarbid, Berylliumkarbid und Borkarbid.

[1]) Für die schwächere Komponente mit 1,31 Å Abstand ist allerdings keine entsprechende auf unseren Aufnahmen vorhanden.

Borkarbids) immer zu einer Verminderung der Linienbreite gegenüber der des elementaren Kohlenstoffs geführt hat, so ist zu vermuten, daß eine nicht vollständige Reduktion der abgeschiedenen organischen Stoffe stattgefunden hat. Es ist überraschend, daß von so vielen Beobachtern die Untersuchungen der C K_α-Linie immer an den spontan auf der Anode entstehenden Kohleniederschlägen vorgenommen worden sind, bei denen von vornherein keine genau definierten Verhältnisse zu erwarten sind.

Die erreichbare Genauigkeit der Relativbestimmung einer Wellenlänge ist im ultraweichen Röntgengebiet größer als die Genauigkeit der Absolutwerte der Bezugslinien. Deshalb wäre es zweckmäßig, sich auf bestimmte Bezugslinien allgemein zu einigen. Bei einer Steigerung der Genauigkeit der Absolutwerte im Laufe der Zeit können alle früheren Messungen leicht auf den neuesten Stand gebracht werden. Für die Vermessung der Kohlenstofflinie wäre an sich die Chrom-L_α-Linie in zweiter Ordnung wegen ihres geringen Abstandes gut geeignet. Chrom ist sehr beständig, so daß Umsetzungen auf der Antikathode und damit eine Verlagerung des Linienmaximums nicht zu befürchten sein würden. Leider stimmen die Werte der verschiedenen Beobachter [Siegbahn, Thoraeus, Howe, Karlsson, Kellström[1]), Witmer-Cork[2])] nicht gut überein; die Schwankungsbreite beträgt $\pm 0{,}1$ Å. Nach unseren Aufnahmen errechnet sich allerdings aus der von Siegbahn und Magnusson (l. c.) sehr genau gemessenen Sauerstoff-K_α-Linie bei Ausmessung der zweiten Ordnungen für Chrom L_α der Wert 21,66 Å, der mit einer neueren Gittermessung von Witmer und Cork mit 21,67 Å gut übereinstimmt.

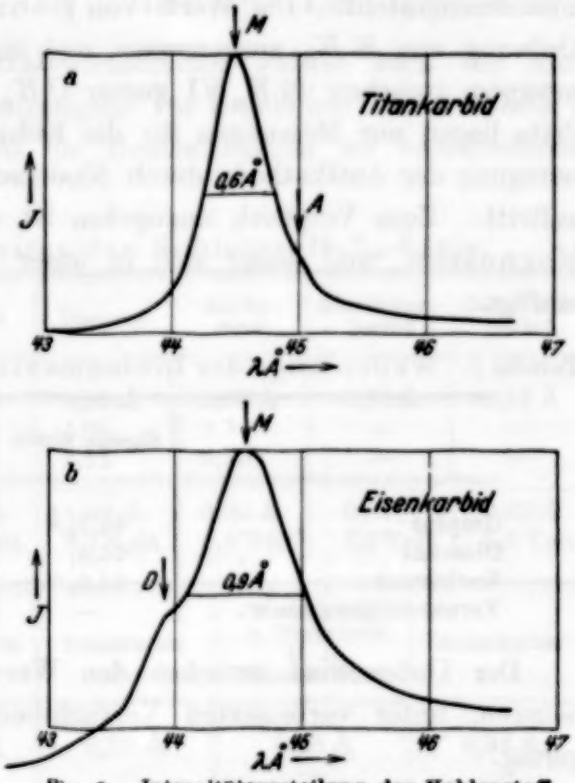


Fig. 6. Intensitätsverteilung der Kohlenstofflinie von Titankarbid und Eisenkarbid.

[1]) Siehe M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 2. Aufl., S. 237. Berlin 1931. — [2]) R. B. Witmer u. I. M. Cork, Phys. Rev. **2**, 743, 1932.

Da nun die Sauerstofflinie auf den Spektren sehr häufig als Verunreinigungslinie auftritt, so wurde diese unter Zugrundelegung des Siegbahn-Magnussonschen Wertes von 23,610 ± 0,005 Å als Bezugslinie gewählt. Die Oxyde haben im allgemeinen ähnliche Bindungsverhältnisse und die Sauerstoff-K_α-Linie entspricht immerhin noch einer Erregungsspannung von rund 500 Volt, so daß eine störende Verschiebung des Linienmaximums je nach der Art der Sauerstoffbindung, wohl kaum zu befürchten ist. Die Bestimmung der Sauerstofflinie ist angeschlossen an das Wellenlängenmaß der optischen Linien. In Tabelle 1 sind die Wellenlängenbestimmungen der Kohlenstofflinie von Graphit, Diamant und Karborund zusammengestellt. Die Werte von Renninger waren gegen die sechste Ordnung von Si K_α ausgemessen und sind auf Grund einer Vergleichsmessung zwischen Si K_α VI gegen O K_α II umgerechnet. Von dritter Seite liegen nur Messungen für die Kohlenstofflinie vor, die bei Verunreinigung der Antikathode durch Niederschlag von organischen Dämpfen auftritt. Zum Vergleich angegeben ist nur der Wert von Siegbahn-Magnusson, weil dieser sich in unser Bezugsliniensystem unmittelbar einfügt.

Tabelle 1. Wellenlänge der Linienmaxima der Kohlenstoff-K_α-Linie.

	Eigene Werte	Renninger	Siegbahn-Magnusson
Graphit	$44{,}7_2$ Å	$44{,}8_4$ Å	—
Diamant	$44{,}4_7$	$44{,}5_8$	—
Karborund	$44{,}4_7$	$44{,}4_4$	—
Verunreinigungslinie . .	—	—	$44{,}6_6$ Å

Der Unterschied zwischen den Werten von Renninger und den neueren, unter verbesserten Versuchsbedingungen gewonnenen ist nur gering.

Dagegen sind die Absolutwerte der Halbwertsbreite in der früheren Untersuchung von Renninger[1]) noch mit einer Unsicherheit behaftet, da die Halbwertsbreite[2]) mit zunehmender Schwärzung größere Werte ergab. Die Ursache dieser Erscheinung findet ihre Aufklärung in der Beobachtung von Broili und Kiessig, daß das Schwärzungsgesetz für

[1]) M. Renninger, ZS. f. Phys. **86**, 382, 1933. — [2]) Unter Halbwertsbreite ist verstanden die ganze Linienbreite in halber Höhe nach Umrechnung der Photometerkurven auf Intensitäten; während z. B. in dem Siegbahnschen Buch, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, als „Halbweite" die halbe Linienbreite in halber Höhe bezeichnet wird, was bei unsymmetrischen Linien zu Vieldeutigkeiten führt (vgl. Renninger, l. c.).

ultraweiche Röntgenstrahlen auch im Anfangsteil für längere Strecken nicht mehr geradlinig verläuft[1]). Unter Berücksichtigung des Schwärzungsgesetzes erweist sich die Halbwertsbreite der C K_α-Linie, wie Tabelle 2 für Graphit zeigt, unabhängig von dem Schwärzungsgrad, obwohl dieser im Verhältnis 1 : 9 variiert wurde.

Tabelle 2. Halbwertsbreite und Schwärzungsgrad.

$S_{max.}$	Halbwertsbreite in Å	Zahl der Bestimmungen	$S_{max.}$	Halbwertsbreite in Å	Zahl der Bestimmungen
0,15	1,23	2	0,7	1,35	2
0,3	1,35	2	1,1	1,20	2
0,4	1,35	4	1,3	1,20	4

Zur Neubestimmung der Halbwertsbreiten wurden auch die Aufnahmen höherer Ordnungen herangezogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt, die außerdem die Beobachtungen an verschiedenen Karbiden enthält.

Tabelle 3. Halbwertsbreiten der Kohlenstoff-K_α-Linie.

	Graphit	Diamant	Karborund	Aluminiumkarbid	Berylliumkarbid
I. Ordnung	1,28 Å	1,07 Å	0,88 Å	0,83 Å	0,82 Å
II. „	1,31	1,04	0,74	—	—
III. „	1,29	1,11	0,70	—	—
Mittel aus sämtlichen Messungen	1,27 Å 8,0 Volt	1,07 Å 6,7 Volt	0,80 Å 5,0 Volt	0,83 Å 5,2 Volt	0,82 Å 5,2 Volt

	Borkarbid	Titankarbid	Titankarbid + Titannitrid (1 : 1) (Mischkristall)	Eisenkarbid
I. Ordnung	1,10 Å	0,59 Å	0,48 Å	0,94 Å
II. „	—	—	—	—
III. „	—	—	—	—
Mittel aus sämtlichen Messungen	1,10 Å 6,9 Volt	0,59 Å 3,7 Volt	0,48 Å 3,0 Volt	0,94 Å 5,9 Volt

Die Zahlen der Tabelle 3 für Graphit, Diamant, Karborund stimmen im wesentlichen überein mit den von Renninger für die kleinsten Schwärzungen erhaltenen Ergebnissen, was auf Grund der oben erwähnten Erklärung der Fehlerursache wohl zu verstehen ist. Ein Vergleich unserer Halbwertsbreiten für Graphit mit denen anderer Beobachter ergibt fol-

[1]) Für den von Renninger benutzten Doneofilm z. B. nur bis $S = 0{,}2$.

gendes Bild: Der sehr niedere Wert von 0,3 Å Halbweite, also etwa 0,6 Å Halbwertsbreite von Söderman[1]) wird durch eine neuere Aufnahme von Siegbahn[2]), aus deren Photometerkurve eine mindestens doppelt so große Halbwertsbreite abgeschätzt werden kann, nicht bestätigt. Vielleicht lag bei Söderman eine Kohlenstoffverbindung vor, die nach Tabelle 3 zu einer schmäleren Linie Anlaß geben würde. Aus den Photometerkurven von Prins[3]) wurde von Renninger eine Halbwertsbreite von etwa gleicher Größe wie die seiner eigenen Messungen abgeleitet. Sieht man von den Södermanschen Messungen ab, so ist eine wesentliche Diskrepanz der Halbwertsbreiten von Graphit und von der graphitartigen Verunreinigungslinie nicht mehr vorhanden.

Das Hauptergebnis der Halbwertsbestimmungen ist die Feststellung, daß die Halbwertsbreite der Kohlenstoff-K_α-Linie in hohem Grade von der Art der Gitterbindungskräfte abhängig ist. Die Linienbreite ist im allgemeinen am größten bei den reinen Elementen, Graphit und Diamant. Werden Fremdatome in das Gitter eingebaut, so wird die Linie schmaler, wie schon früher[4]) an dem Fall Diamant-Karborund gezeigt worden war, weil die Elektronenaustauschvorgänge im Gitter gehemmt werden. Die Tabelle 3 enthält noch eine Reihe weiterer Beispiele hierfür. Die Wirkung der Fremdatome ist offenbar abhängig von der Koordinationszahl und von der Art der Fremdatome. Das Boratom, das sich der Atomnummer nach wenig vom Kohlenstoffatom unterscheidet, wirkt in geringerem Grade als Fremdatom; daher die große Breite der CK_α-Linie bei Borkarbid. Daß bei Titankarbid eine besonders schmale Linie auftritt, ist damit zu erklären, daß infolge der hohen Koordinationszahl des Gitters das Kohlenstoffatom allseitig von Fremdatomen mit hoher Kernladung umgeben ist. Es ist nun sehr bemerkenswert, daß bei einem Mischkristall von Titankarbid und Titannitrid mit gleichem Verhältnis Kohlenstoff zu Stickstoff die Halbwertsbreite noch merklich kleiner wird, 3,0 Volt statt 3,7 Volt. In der zweiten Koordinationssphäre, die zwölf Atome enthält, wird jetzt die Hälfte der Kohlenstoffatome durch Stickstoffatome ersetzt. Es sind also auch noch Änderungen in der Koordinationsgruppe der zweitnächsten Nachbarn in der Linienbreite merkbar. Wie erwähnt, sind die Linienbreiten der Karbide, in Volt gemessen, von etwa gleicher Größe wie die Breite der K_α-Linien der Elemente Mo, Ag usf. Die Ausnahmestellung der ganz leicht-

[1]) M. Söderman, ZS. f. Phys. **65**, 656, 1930; M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 2. Aufl., S. 411. — [2]) M. Siegbahn, Proc. Phys. Soc. **45**, 689, 1933. Der Einfluß des Schwärzungsgesetzes ist dabei nicht mitberücksichtigt. — [3]) J. A. Prins, ZS. f. Phys. **69**, 618, 1931. — [4]) R. Glocker, Phys. ZS. **33**, 963, 1932.

atomigen Elemente in bezug auf die Breite der K_α-Linie ist — nach dem Verhalten des Kohlenstoffs zu schließen — beschränkt auf die Gitter der reinen Elemente.

Für die Erforschung der Gitterbindungskräfte ist die Auflösung der Kohlenstofflinie in einzelne einander überdeckende Komponenten wichtiger als die von einer statischen Wirkung der Nachbaratome herrührende Verschiebung der Lage des Maximums. In Tabelle 4 sind die Mittelwerte aus vielen Ausmessungen der Abstände der Nebenmaxima gegenüber dem Hauptmaximum unter Benutzung der in den Fig. 4, 5 und 6 angegebenen Bezeichnungen enthalten.

Tabelle 4. Feinstrukturkomponenten der Kohlenstoff-K_α-Linie in Kohlenstoffmodifikationen und Kohlenstoffverbindungen.

	Graphit				Diamant			
	E	*D*	*M*	*A*	*M*	*C*	*B*	*A*
Abstände von *M* in Å	$0{,}7_5$	$0{,}4_2$	0	$1{,}0_4$	0	$0{,}4_0$	$0{,}8_0$	$1{,}3_4$
Wellenlängen in Å	$43{,}9_7$	$44{,}3_0$	$44{,}7_2$	$45{,}7_6$	$44{,}4_7$	$44{,}8_7$	$45{,}2_7$	$45{,}8_1$
Abstände der Komponenten	$0{,}3_3$	$0{,}4_2$	$1{,}0_4$		$0{,}4_0$	$0{,}4_0$	$0{,}5_4$	
Halbwerts-Breiten in Å	$1{,}2_7$				$1{,}0_7$			

	Karborund		Al-Karbid		Be-Karbid		
	M	*A*	*M*	*A*	*M*	*B*	*A*
Abstände von *M* in Å	0	$0{,}9_3$	0	$0{,}6_5$	0	$0{,}3_8$	$0{,}8_3$
Wellenlängen in Å	$44{,}4_7$	$45{,}4_0$	$44{,}5_2$	$45{,}1_7$	$44{,}3_8$	$44{,}7_6$	$45{,}2_1$
Abstände der Komponenten	$0{,}9_3$		$0{,}6_5$		$0{,}3_8$	$0{,}4_5$	
Halbwerts-Breiten in Å	$0{,}8_0$		$0{,}8_3$		$0{,}8_2$		

	B-Karbid	Ti-Karbid		Ti-Mischkristall		Fe-Karbid	
	M	*M*	*A*	*M*	*A*	*D*	*M*
Abstände von *M* in Å	0	0	$0{,}5_1$	0	$0{,}3_4$	$0{,}6_5$	0
Wellenlängen in Å	$44{,}6_5$	$44{,}5_0$	$45{,}0_1$	$44{,}5_8$	$44{,}9_2$	$43{,}9_3$	$44{,}5_8$
Abstände der Komponenten	—	$0{,}5_1$		$0{,}3_4$		$0{,}6_5$	
Halbwerts-Breiten in Å	$1{,}1_0$	$0{,}5_9$		$0{,}4_8$		$0{,}9_4$	

Bei Graphit sind die Komponenten *D* und *E* immer gut zu erkennen; *A* ist schwach, aber sicher vorhanden und nicht nur auf den Photometerkurven, sondern auch auf dem vergrößerten Bild der Linie zu sehen. Bei Diamant ist der langwellige Begleiter immer sehr deutlich; auf dem vergrößerten Bild der Linie (Fig. 1 und 2) erscheint er von der Hauptlinie sogar ganz getrennt. Die Komponenten *B* und *C* sind weniger gut

ausgeprägt. Bei sehr stark belichteten Aufnahmen der CK_α-Linie von Graphit und Diamant erstreckt sich nach langen Wellen eine schwache gleichmäßige Schwärzung, die erst bei etwa 50 Å abbricht. In Fig. 1 ist dieser Schwärzungssaum sichtbar.

Bei Karborund ist nur der Begleiter *A* sicher nachzuweisen. Es ist möglich, daß wegen der geringen Breite der Linie das Auflösungsvermögen nicht ausreicht, um die Komponenten *B* und *C* wie bei Diamant in Erscheinung treten zu lassen.

Das Aluminiumkarbid enthält eine langwellige Komponente; der Abfall nach der kurzwelligen Seite hin ist beim Vergleich mit den anderen Linienformen etwas verlangsamt.

Bei Berylliumkarbid finden sich auf der langwelligen Seite zwei Komponenten *A* und *B*, von denen die letztere stärker hervortritt.

Bei Borkarbid und bei Titankarbid ergeben sich weitgehend symmetrische Intensitätsverteilungen. Die Borkarbidlinie ist im Gegensatz zu allen übrigen Karbidlinien auffallend breit[1]). Die Halbwertsbreite ist so groß wie bei Diamant (1,1 Å). Eine Feinstruktur wurde nicht festgestellt.

Dagegen zeigt die sehr schmale Titankarbidlinie eine schwache Komponente auf der langwelligen Seite. Beim Mischkristall wird der Komponentenabstand etwa entsprechend der Halbwertsbreite kleiner.

Das Eisenkarbid hat einige Ähnlichkeit mit Graphit; es ist eine kurzwellige Komponente vorhanden. Da durch das höheratomige Eisen schon merklich kontinuierliche Strahlung vorhanden ist, liegt wegen der Kohlenstoffabsorptionskante der kurzwellige Auslauf der Linie tiefer.

Zum Vergleich mit unseren Beobachtungen der Feinstruktur können, wie erwähnt, von anderer Seite nur Beobachtungen an der durch Niederschlagsbildung als Verunreinigungslinie auftretenden Kohlenstofflinie angeführt werden. Diese sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Es handelt sich teilweise um Feinstrukturen vom Graphittypus; solche vom Diamant- oder einem Karbidtypus sind bisher nicht mitgeteilt worden.

Tabelle 5.

Feinstruktur der Kohlenstoff-Verunreinigungslinie K_α. Abstand der kurzwelligen Komponenten vom Maximum der Linienintensität.

Hautot[2])	0,34 Å	0,74 Å	—	—
Prins (schmaler Typus)	—	0,64	1,03 Å	—
Prins (breiter Typus)	—	0,8	—	1,3 Å
Siegbahn-Magnusson	—	0,72	—	—

[1]) Ihre Voltbreite 6,9 Volt ist größer als die aus den gleichen Aufnahmen bestimmte Breite der BK_α-Linie mit 5,7 Volt. — [2]) Neueste Werte (Journ. de phys. **5**, 20, 1934) statt früher 0,2 Å und 0,7 Å.

Die am häufigsten beobachtete Komponente zwischen 0,64 und 0,8 Å entspricht wohl der stärksten Komponente *E* bei Graphit mit 0,75 Å. Die von Hautot mit 0,34 Å angegebene Komponente ist wohl der Komponente *D* bei Graphit mit 0,42 Å zuzuordnen. Daß die Komponente *A* mit 1,04 Å von Hautot und Siegbahn und Magnusson nicht beobachtet wird, spricht nicht gegen die Deutung der Linie als Graphitlinie, da *A* die am wenigsten gut ausgeprägte Komponente der Graphitfeinstruktur ist. Die bei dem breiten Typus von Prins auftretende Komponente mit 1,3 Å Abstand vom Maximum fehlte auch bei sehr stark überbelichteten Graphitaufnahmen. Die geringe Breite des schmalen Typus spricht dagegen, diese Linie als Graphitlinie anzusehen, außerdem dürfte dann, wenn die Komponente mit 1,03 Å zu sehen ist, die an sich deutlichere Komponente mit 0,4 Å nicht fehlen.

Bei der theoretischen Diskussion der Linienstrukturen ist zunächst die Deutung von Hautot zu nennen: Die *K*-Linien der leichtesten Elemente werden allgemein in Analogie gesetzt zu den Funkenlinien der schwereratomigen Elemente, und es wird die von Langer[1]) entwickelte Theorie der Röntgenfunkenlinien benutzt, die auf der Annahme von Doppelsprüngen im Atom beruht. Die beobachteten Komponenten mit den Abständen 0,74 und 0,34 Å vom Maximum können zwar mit befriedigender Genauigkeit den berechneten Abständen $\alpha_{5,6} - \alpha_1$ bzw. $\alpha_{3,4} - \alpha_1$ zugeordnet werden. Aber diese Anschauung wird unmittelbar widerlegt durch die in Fig. 2a und 2b dargestellten Aufnahmen von Graphit und Diamant, aus denen klar hervorgeht, daß die Kohlenstoff-K_α-Linie nicht eine reine Atomeigenschaft, sondern auch eine Gittereigenschaft ist. Bei den Elementen Bor, Kohlenstoff, Stickstoff usf. liegen für den Elektronenübergang bei der K_α-Linie grundsätzlich andere Verhältnisse vor wie bei den höheratomigen Elementen mit vollbesetztem *L*-Niveau. Für das negative Ergebnis von Hautot, daß bei Bor, Borax und Borsäure keine Verschiedenheit der Feinstruktur der Borlinie zu beobachten ist, kann als mögliche Erklärung angeführt werden, daß das elementare Bor während der Aufnahme sich oxydiert und daß Borax und Borsäure ihren Bindungsverhältnissen nach ähnliche Linienstrukturen zeigen wie Boroxyd. Jedenfalls sind auch von anderer Seite inzwischen deutliche Wirkungen der Gitterbindungskräfte auf die Intensitätsverteilung der ultraweichen Röntgenlinien gefunden worden; Siegbahn und Magnusson (l. c.) finden gerade, daß die Bor-K_α-Linie von Bornitrid und Borax verschieden ist. Auch haben

[1]) R. M. Langer, Phys. Rev. **37**, 457, 1931.

sie an der L_α-Linie von Aluminium bei metallischem Aluminium und bei Aluminiumoxyd große Unterschiede der Linienform festgestellt.

Während der Vergleich der Diamant- und Graphitlinie eine Wirkung der Änderung der Gitterkräfte bei ein und derselben Atomart zeigt, läßt die Gegenüberstellung der Diamant- und Karborundlinie die Wirkung des Einbaues von Fremdatomen in ein Gitter von nahezu gleichbleibender Struktur erkennen. Im ersten Fall tritt eine völlige Änderung der Intensitätsverteilung ein, im zweiten Fall bleibt die Form der Linie erhalten, aber ihre Breite nimmt, wie erwähnt, ab. Der erste Fall ist noch in anderer Hinsicht bemerkenswert: Graphit ist ein Leiter, Diamant ein Isolator. Graphit hat nach der Strukturlehre drei diamantartige Bindungen und senkrecht zur Basis, parallel zu der leichte Spaltbarkeit auftritt, eine sehr lockere Bindung. Ein locker gebundenes Elektron wird beim Sprung in die K-Schale ein größeres Quant ausstrahlen als ein fest gebundenes. Es ist daher zu verstehen, daß bei Graphit auf der kurzwelligen Seite eine Komponente hinzutritt. Daß mehrere kurzwellige Komponenten auftreten, spricht dafür, daß auch die übrigen drei Bindungen des Kohlenstoffatoms andere sind als bei Diamant. Tatsächlich ist ja auch in der Basisebene eine Leitfähigkeit vorhanden[1]). Die früher[2]) vorgenommene Aufteilung der Intensitätsverteilung des Graphits erscheint daher nicht mehr berechtigt zu sein.

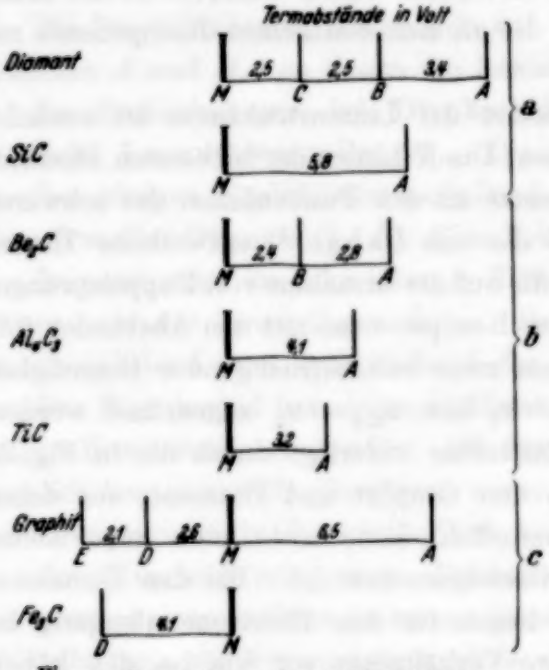


Fig. 7. Termschema des Kohlenstoffatomes in verschiedenen Gittern.

Von den Karbiden mit Leitfähigkeit weist das Eisenkarbid ebenfalls eine deutliche kurzwellige Komponente auf.

In Fig. 7 ist versuchsweise ein Termschema für die Energiezustände des Kohlenstoffatoms in verschiedenen Gittern gezeichnet. Die Anordnung der Stoffe erfolgte nach ihrem aus der Kristallstruktur erschlossenen

[1]) Vgl. F. Hund, ZS. f. Phys. **74**, 15, 1932. (Im Graphit haben schon die einzelnen Netzebenen metallische Eigenschaft.) — [2]) R. Glocker, l. c.

Bindungscharakter: a) Homöopolare Bindungen. b) Heteropolare oder verwandte Bindungen. c) Metallische oder teilweise metallische Bindungen.

Die bisher vorhandenen theoretischen Ansätze reichen zu einer Erklärung der Verschiedenheiten nicht aus; zum Teil befinden sich die experimentellen Ergebnisse sogar im Widerspruch zu der theoretischen Behauptung. So leiten z. B. O'Bryan und Skinner[1]) ab, daß die K_α-Linie eines Metallgitters einen raschen, die eines Isolatorgitters einen langsamen Intensitätsabfall nach der kurzwelligen Seite zeigen müsse, während unsere Aufnahmen an Graphit und Diamant eher das Gegenteil ergeben.

Die Bestimmung der Intensitätsverteilung der K_α-Linie des Kohlenstoffs ist ein Mittel zur Bestimmung der energetischen Zustände des Valenzelektronensystems des Kohlenstoffatoms, solange die Übergangswahrscheinlichkeiten von den verschiedenen Zuständen aus zur K-Schale als konstant angesehen werden dürfen. Daß diese Voraussetzung nicht immer erfüllt ist, zeigt die kürzlich von Jones, Mott und Skinner[2]) angestellte Überlegung an Beryllium-K_α und Magnesium-L_α, zwei in gleichem Gittertypus kristallisierenden Elementen mit verschiedener Intensitätsverteilung der Linie.

Eine wesentliche Schwierigkeit für die theoretische Deutung der Feinstrukturen bedeutet ferner die Tatsache, daß die Röntgenemission von einem Atom mit einem Defekt in der K-Schale erfolgt, der seinerseits wieder Aufspaltungen in den Valenzelektronentermen veranlassen kann; den theoretischen Berechnungen wird aber immer das Termsystem des ungestörten Atoms zugrunde gelegt.

Eine Erkennung allgemeiner Gesetzmäßigkeiten der Feinstruktur und eine Zuordnung zu bestimmten Bindungsarten ist daher nur möglich durch die Sammlung eines möglichst umfassenden systematischen experimentellen Materials.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die mannigfache Förderung der Arbeit zu großem Danke verpflichtet.

Stuttgart, Röntgenlaboratorium an der Technischen Hochschule.

---

[1]) H. M. O'Bryan u. H. W. B. Skinner, Phys. Rev. **45**, 370, 1934. — [2]) H. Jones, N. F. Mott u. H. W. B. Skinner, Phys. Rev. **45**, 379, 1934.

Grundlagen der Theorie der praktischen Festigkeit[1]).

Von **A. W. Stepanow** in Leningrad.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 22. Juli 1934.)

Die praktische Festigkeit der Kristalle und die Gesetzmäßigkeiten beim Zerreißen derselben sind hauptsächlich durch die Änderungen bedingt, die durch die plastische Deformation im Kristall hervorgerufen werden.

§ 1. Einleitung.

Das Problem der Festigkeit hat bis jetzt noch keine volle und befriedigende Lösung gefunden, welche alle Fälle des Zerreißens sowohl der spröden als auch der plastischen Stoffe umfaßt. Für spröde Stoffe wurde der außerordentlich starke Einfluß der Oberfläche nachgewiesen; hier sind anscheinend die Ideen von Griffith[2]) über das nicht gleichzeitige Zerreißen gut anwendbar. Bei der Betrachtung des Zerreißens plastischer Körper, welches noch früher eintritt als das Zerreißen spröder Körper, sind diese einfachen Vorstellungen nicht mehr anwendbar. Die Hypothese über die Existenz von im Entstehen begriffenen Rissen auf der Oberfläche noch vor dem Versuch scheint nicht genügend zu sein[3]).

Die folgenden Tatsachen blieben ungeklärt:

1. Der außerordentlich niedrige Wert der Festigkeit von plastischen Kristallen[4]).

2. Die starke Abhängigkeit der Festigkeit von den Versuchsbedingungen[5]) (wie z. B. der Versuchstemperatur, der Deformationsgeschwindigkeit usw.).

---

[1]) Die vorliegende Arbeit wurde auf einer Sitzung des Leningrader Phys. Techn. Institutes im Januar 1933 vorgetragen. Phys. ZS. d. Sowjetunion **2**, 537, 1932. — [2]) A. A. Griffith, Proc. of first International Congress for applied Mechanics 1927, S. 43. — [3]) Dies kann man schon daraus ersehen, daß man von der beobachteten Festigkeit ausgehend nach der Formel von Griffith absurde Werte für die Dimensionen der Risse erhält. Z. B. für Zn $\lambda = 5$ cm. Wenn wir umgekehrt vernünftige Dimensionen der Inhomogenitäten ($\lambda = 10^{-3}$ cm) annehmen, erhalten wir aus der Formel von Griffith für die Festigkeit von Zn den Wert 200 kg/mm², der wenigstens 100mal die beobachteten Werte übersteigt und 10mal kleiner ist als der theoretische Wert. Aus dieser Gegenüberstellung kann man schließen, daß in einem plastischen Kristall außer der im Entstehen begriffenen Risse auf der Oberfläche noch andere Faktoren vorhanden sind, die stärker als die Risse von Griffith die Festigkeit erniedrigen. — [4]) A. Smekal, Handb. d. phys. u. techn. Mechanik IV, 2. Hälfte, S. 44, 1931. — [5]) A. G. Joffé, M. W. Kirpitschewa, M. A. Lewitzky, ZS. f. Phys. **22**, 268, 1927.

3. Das Vorhandensein verschiedener Reißoberflächen je nach den Versuchsbedingungen. Dies weist auf die Existenz verschiedenartiger Mechanismen des Zerreißens in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen hin[1]).

4. Die verschiedenen Fälle der künstlichen Änderung der Festigkeit z. B. infolge von Stauchen, Beimengungen, Eigenschaft der Oberfläche (Joffé-Effekt) usw.

5. Die starke Streuung der beobachteten Werte der Festigkeit[2]).

In der vorliegenden Arbeit werden tiefere und allgemeinere Grundlagen der Theorie der praktischen Festigkeit gegeben, die es erlauben, alle zur Zeit vorhandenen unklaren Fragen im Problem der Festigkeit befriedigend, wenn auch nur qualitativ zu beantworten, wobei das ganze vorhandene experimentelle Material zugleich behandelt wird.

§ 2. Der mögliche Einfluß der plastischen Deformation auf die Festigkeit.

Bei der Betrachtung der Bedingungen des Zerreißens von Kristallen, sowie der Erklärung der physikalischen Natur der Ursachen, die ihre Festigkeit erniedrigen, wurde die Rolle der plastischen Deformation nicht berücksichtigt[3]). Unterdessen führt die plastische Deformation im Kristall eine Reihe von tiefen Änderungen herbei, die bei der Lösung des Festigkeitsproblems zweifellos berücksichtigt werden müssen.

Der Versuch zeigt:

I. Die plastische Deformation erzeugt im Kristalle sowohl räumliche[4]) als auch oberflächliche Verzerrungen[5]), die in der Nähe der Gleitzonen lokalisiert sind.

II. Als Resultat der die plastische Deformation begleitenden Prozesse entstehen auf den Gleitzonen große, sowohl bleibende als auch temporäre

---

[1]) E. Schmid, Verhandlungen des 3. Intern. Kongresses f. techn. Mechanik VII, S. 249, 1930. — [2]) W. Schütze, ZS. f. Phys. **76**, 135, 1932. — [3]) In der letzten Zeit hat A. Smekal einen derartigen Versuch unternommen. Phys. ZS. **34**, 633, 1933. — [4]) A. Joffé, M. W. Kirpitschewa, Phil. Mag. (6) 1922, S. 204. — [5]) Für die Tatsache, daß die Verschiebungen, wenn sie an die Oberfläche treten, diese bei manchen Stoffen stark verzerren können, sprechen anscheinend auch die Versuche von H. Raether, ZS. f. Phys. **86**, 82, 1933, der gezeigt hat, daß die Zustände einer polierten und mechanisch bearbeiteten Oberfläche eines Metalls und eines Dielektrikums voneinander stark verschieden sind. Das Vorhandensein von oberflächlichen Verzerrungen, die durch die plastische Deformation hervorgerufen sind, wird durch den Joffé-Effekt bestätigt (siehe unten).

Spannungen, welche die praktische Festigkeit[1]) mehrmals übersteigen und in bestimmten Gleitstadien Werte von der Größenordnung 300 kg/mm² erreichen[2]).

III. Im Prozeß der plastischen Deformation (des Gleitens) findet eine Dissoziation der Gleitzonen statt, die von einer starken Änderung ihrer Eigenschaften begleitet ist, d. h. die plastische Deformation erzeugt eine Reihe von Ursachen, die das Zerreißen begünstigen[3]).

Das Zerreißen des Kristalls kann durch die folgenden Faktoren hervorgerufen werden:

1. Durch Überspannungen an den Lockerstellen, die durch die plastische Deformation erzeugt werden (Fall 1).

2. Durch innere Spannungen (Fall 2).

3. Außerdem wird die Festigkeit des Kristalls infolge des Vorhandenseins von dissoziierten Schichten im Vergleich mit der theoretischen viel niedriger sein und muß auf einer anderen Grundlage bestimmt werden (Fall 3).

Wir glauben, daß für das Zerreißen des Kristalls die durch die plastischen Deformationen hervorgerufenen Störungen verantwortlich sind, aber nicht diejenigen, welche nach Griffith und Zwicky[4]) auf der Oberfläche oder im Innern des Kristalls vor dem Versuch vorhanden sind und für das Zerreißen der amorphen Körper verantwortlich sind. Würde der Ausgangskristall keine Verzerrungen haben, die seine Festigkeit erniedrigen, so müßten sie infolge der plastischen Deformation entstehen[5]).

---

[1]) I. W. Obreimow u. L. W. Schubnikow, ZS. f. Phys. **41**, 907, 1927, haben gezeigt, daß die inneren bleibenden Spannungen im Steinsalz 10 kg/mm² erreichen, während seine praktische Festigkeit 450 g/mm² beträgt. — [2]) A. Smekal, Phys. ZS. **34**, 637, 1933. — [3]) A. W. Stepanow, ZS. f. Phys. **81**, 560, 1933; Phys. ZS. d. Sowjetunion **4**, 609, 1933. Die Tatsache, daß im Prozeß der plastischen Deformationen die mechanischen Eigenschaften und die elastischen Konstanten sich auf der Gleitzone ändern, folgt aus der Tatsache des Gleitens selbst (Erscheinung der sprungartigen Deformation, R. Becker u. E. Orowan, ZS. f. Phys. **79**, 566, 1933). Auf der Gleitzone strebt der Schubmodul gegen 0, und die bekannten Gesetze der Deformation sind nicht anwendbar. Mit einem Wort, auf Grund der Untersuchung der allgemeinen Deformation des Kristalls können wir uns keine Rechenschaft geben von der Größe der wirklichen mikroskopischen Deformationen auf der Gleitzone und damit auch von dem wirklichen Zustand dieser Kristallbereiche vor dem Zerreißen (von den Zerreißbedingungen). — [4]) A. A. Griffith u. F. Zwicky, Proc. Nat. Acad. **15**, 253, 816, 1929. — [5]) Wir verneinen nicht den möglichen Einfluß der im Kristall vor dem Versuch vorhandenen Inhomogenitäten auf die Festigkeit. Wir glauben aber, daß der Einfluß der Verzerrungen, die durch die plastische Deformation im Kristall verursacht werden, in der Mehrzahl der Fälle den Einfluß der ersteren übertreffen.

Bekanntlich beginnt die plastische Deformation, wenn man besondere Bedingungen nicht beachtet (siehe unten) bei den Belastungen von 12 bis 30 g/mm², und sie tritt immer vor dem Zerreißen ein[1]). Deshalb ist es bei der Betrachtung der Erscheinungen des Zerreißens notwendig, den Einfluß der plastischen Deformation zu berücksichtigen. Man muß nur darauf Rücksicht nehmen, daß der Charakter der durch die plastische Deformation hervorgerufenen Verzerrungen und damit auch der Grad ihrer Gefährlichkeit infolge des Vorhandenseins rückwirkender Prozesse (Erholung) stark von den Versuchsbedingungen abhängen, und zwar von der Temperatur, der Deformationsgeschwindigkeit, der Art der Deformation (Dehnen, Stauchen, Walzen) und der Größe der Kraft, die längs der Gleitfläche wirkt. Daher muß die Festigkeit in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen sich parallel mit der Änderung der plastischen Eigenschaften ändern, was mit dem Versuch übereinstimmt. Unten wird ein Bild der Zerreißerscheinungen gegeben, welches man auf Grund der oben dargelegten Vorstellungen erwarten kann.

Gemäß unseren Ansichten bei der Beurteilung der Festigkeit oder irgendeiner anderen Eigenschaft müssen wir von verschiedenen Kristallmodellen je nach den Versuchsbedingungen ausgehen.

1. Wenn wir den Kristall der Einwirkung von äußeren Kräften unterwerfen und die plastische Deformation irgendwie gänzlich beseitigen, so soll als Ausgangsmodell für unsere Betrachtungen ein Monolithkristall genommen werden. (Ein solches Modell wurde bisher bei allen Überlegungen verwendet.) In diesem Falle kommt im Kristall bei der Dehnung nur eine (elastische) Änderung des Parameters vor. Der zu erwartende Wert der Festigkeit muß gleich sein dem aus der Gittertheorie berechneten.

Wenn auf der Oberfläche des Kristalls sich Risse befanden, so wird die Festigkeit der nach der Formel von Griffith berechneten entsprechen. Mit einem solchen Falle hat es Orowan in seinen Versuchen mit Glimmer zu tun[2]).

2. Wenn wir einen Kristall im Prozeß der plastischen Deformation betrachten, so müssen wir als Ausgangsmodell des Kristalls ein Konglomerat von festen Platten annehmen, die durch flüssige Zwischenschichten miteinander verbunden sind. (Die Bezeichnung „flüssige Zwischenschicht" verwenden wir hier vereinbarungsgemäß, um die starke Verschiedenheit der mechanischen Eigenschaften der Deformationszone und der benach-

[1]) N. N. Podaschewsky, Phys. ZS. d. Sowjetunion **2**, 294, 1923; W. Gerlach, ZS. f. Phys. **39**, 327, 1926, § 4. — [2]) E. Orowan, ebenda **82**, 235, 1933.

barten Kristallbezirke zu unterstreichen.) In diesem Falle ist das Zerreißen möglich:

a) Infolge des Zerreißens der flüssigen Zwischenschicht;

Die Festigkeit des Kristalls ist in diesem Falle durch die Festigkeit der dissoziierten Schichten nach der Bedingung $F = 2\sigma/d$ bestimmt. Hier ist F die Zerreißkraft pro Flächeneinheit, σ die Oberflächenspannung, d die Dicke der Zwischenschicht. [Die Festigkeit der Zinkkristalle, aus dieser Beziehung bestimmt — bei $\sigma = 700\,\mathrm{erg/cm^2}$ und $d = 10^{-6}\,\mathrm{cm}$ — ist[1]) gleich 14 kg/mm² gegenüber 1400 kg/mm² der theoretischen und 2 kg/mm² der praktischen Festigkeit. In diesem Falle verschwindet praktisch der Unterschied zwischen der theoretischen und praktischen Festigkeit.]

b) Infolge der Abgleitung, wenn $F < 2\sigma/d$.

c) Wenn die dissoziierte Schicht nur eine sehr kurze Zeit existiert, so wird das Zerreißen infolge der Inertionskräfte nicht stattfinden.

3. Wenn wir einen Kristall betrachten, in dem eine plastische Deformation stattgefunden hat, so wird seine Festigkeit durch die infolge der plastischen Deformation eingetretenen Verzerrungen bedingt sein.

4. Die Momente, die dem Anfang und Ende des Gleitens entsprechen, müssen besonders betrachtet werden, da die Bildung und das Verschwinden der dissoziierten Schichten von einer Reihe von Effekten begleitet werden, deren Einfluß berücksichtigt werden muß. So findet eine starke Änderung des Volumens statt, die bedeutende innere Spannungen hervorzurufen vermag. Diese können roh abgeschätzt werden durch die Annahme, daß die größte Änderung des Volumens dabei von derselben Größenordnung ist wie beim Schmelzen. Für Steinsalz ist der folgende Wert der inneren Spannung möglich:

$$p = \frac{\Delta v}{\varkappa v} = \frac{\beta v t}{\varkappa v} = \frac{1{,}25 \cdot 10^{-4} \cdot 800}{4 \cdot 2 \cdot 10^{-7}} \simeq 200\,\mathrm{kg/mm^2}.$$

Hier ist $\varkappa$ der Kompressibilitätskoeffizient, β der Koeffizient der Volumenausdehnung, t die Temperatur. Diese inneren Spannungen können ein Zerreißen hervorrufen.

§ 3. *Formulierung der Zerreißbedingungen. Temperaturabhängigkeit der Festigkeit und Charakter des Zerreißens.*

Die Festigkeit des Kristalls wird durch die Änderungen bestimmt, die die plastische Deformation im Kristall bewirkt. Man muß drei Arten von Änderungen unterscheiden:

[1]) Siehe A. W. Stepanow, Phys. ZS. d. Sowjetunion **7**, 609, 1933.

a) Änderungen, die dem Moment der Bildung und des Verschwindens des Gleitens entsprechen.

b) Änderungen, die dem Moment des Vorhandenseins des Gleitens entsprechen.

c) Bleibende Änderungen.

Je nach den Versuchsbedingungen, vor allem je nach der Temperatur und Deformationsgeschwindigkeit, wird eine von den drei Änderungsarten für die Festigkeit verantwortlich sein.

Wichtig für die Erzeugung der Bedingungen, die zum Zerreißen führen, sind: die Größe der Änderung in der Deformationszone während des Schubprozesses, die Existenzdauer dieser Änderungen (Zeit der Abgabe der Energie), sowie die Größe und Natur der bleibenden Änderungen.

Alles dies ist durch die in der Gleitzone frei werdende Energie und die Zeit der Abgabe der Energie aus der Zone bestimmt.

Vom Standpunkte der im § 2 dargelegten Vorstellungen sind für die Schaffung von günstigen Bedingungen für das Zerreißen nicht nur die bleibenden, sondern auch die temporären Verzerrungen wesentlich, wie auch die ganze Dynamik der in den Gleitzonen vor sich gehenden Prozesse, die durch die Deformationsbedingungen und die Versuchsbedingungen bestimmt sind.

Daraus folgt, daß die Zerreißbedingungen durch die volle, in der Gleitzone frei werdende Energie bestimmt werden (und nicht nur durch die bleibende), was, wie E. Schmid[1]) gezeigt hat, der Versuch ergibt.

Die für das Zerreißen günstigen Bedingungen treten dann ein, wenn die in der Gleitzone frei werdende Deformationsarbeit eine bestimmte Größe erreicht (was das Erreichen von Verzerrungen bestimmten Grades charakterisiert), die eine Materialkonstante ist und in der Zone einige Zeit lang lokalisiert bleibt (was für die Zeit der Existenz der gegebenen Verzerrungen charakteristisch ist). Diese Zeitdauer ist durch die Materialkonstanten

[1]) E. Schmid, Verhandl. d. 3. Intern. Kongresses f. techn. Mechanik II, S. 249, 1930. Verfasser gab für diese Regel keine Erklärung. Die Versuche von E. Schmid und seinen Mitarbeitern haben gezeigt, daß es zwei verschiedene Arten des Zerreißens gibt. „Der erste Bruchvorgang besteht in der Ausbildung von Zwillingslamellen im gedehnten Kristall, die zu neuerlicher Translation unter starker Einschnürung und zum Zerreißen führen (Beispiel Zn und Cd bei mittleren und höheren Temperaturen). Die zweite Bruchform besteht im Zerreißen nach der bei der vorausgehenden Dehnung als Translationsfläche wirksamen Kristallfläche (Beispiel Zn bei tiefen Temperaturen)". Im ersten Fall hat Schmid gefunden, daß anscheinend die dem Kristall bis zum Zerreißen zugeführte Deformationsenergie nur wenig oder gar nicht von der Versuchstemperatur abhängt.

und die Versuchsbedingungen (Temperatur, Deformationsgeschwindigkeit) bestimmt. Somit wird die Zerreißbedingung lauten[1]):

$$S \cdot \Delta = A_{kr} = \text{Const},$$

wo S die Schubkraft in der Gleitzone ist. Die Größe eines einmaligen Schubes Δ ist durch die Größe der Verfestigung β ($\Delta \sim 1/\beta$) bestimmt[2]).

Im Gebiete hoher Temperaturen sollte die Festigkeit hauptsächlich durch die dissoziierten Schichten, im Gebiete niedriger Temperaturen durch die bleibenden Verzerrungen und die inneren Spannungen in den Gleitzonen bestimmt sein.

I. a) Im Falle der Deformation bei hohen Temperaturen ist die Verfestigung β klein und daher Δ groß und S klein. Das Zerreißen (Abtrennung eines Teils des Kristalls vom anderen) erfolgt durch Abgleitung längs der Gleitflächen. Wenn die Versuchstemperatur sich der Schmelztemperatur nähert, so strebt die Zerreißkraft gegen Null. In Anbetracht der weitgehenden plastischen Deformation findet das Zerreißen ohne Bildung von Zerreißflächen statt. Vor dem Zerreißen tritt die Bildung einer Einschnürung ein. Sehr oft wird der Prozeß durch Zwillingsbildung und Rekristallisation kompliziert.

b) Bei Erniedrigung der Temperatur nimmt infolge des Anwachsens der Verfestigung Δ ab und S wird größer. Die Zerreißfestigkeit steigt an. Die Zunahme der Festigkeit ist mit einer Verkleinerung der Zeit der Existenz von dissoziierten Schichten verbunden, die mit der Abnahme der Temperatur kleiner wird. Diese Erhöhung der Festigkeit mit der Abnahme der Temperatur wird so lange andauern, bis rückgängige Prozesse mit genügender Intensität auftreten werden, die das Entstehen von gefährlichen bleibenden Verzerrungen verhindern.

Das betrachtete Gebiet der Temperaturen wird dem plastischen Zustand entsprechen[3]).

Die plastische Deformation geht in diesem Gebiet stetig und gesetzmäßig vor sich, die Werte der Festigkeit dürften nur eine kleine Streuung um den Mittelwert aufweisen.

---

[1]) Möglicherweise sind die Zerreißbedingungen richtiger folgendermaßen zu schreiben: $\alpha S \Delta = \text{Const}$, wo α den Grad der Energieabgabe infolge der Reibung charakterisiert. Der Wert von α ändert sich längs dem Dehnungsdiagramm und strebt gegen Werte $\ll 1$ im Gebiete des Fließens. — [2]) Die Verfestigung ist sowohl durch die Versuchsbedingungen als auch durch die individuellen Eigenschaften des Materials bestimmt. — [3]) Gemäß dem Modell 2 in § 2 wird der Fall a) der Bedingung $F_N \leqq 2\sigma/d$ entsprechen (trotz der günstigen Bedingungen für das Eintreten eines kapillaren Zerreißens wird dieses doch nicht stattfinden). Der Fall b) entspricht der Bedingung $F_N \geqq 2\sigma/d$.

Dies Temperaturgebiet erstreckt sich für Cd, Cu, Al und Ag—Au-Legierungen von der Schmelztemperatur bis zur Temperatur der flüssigen Luft, für Zn, Mg von der Schmelztemperatur bis zur Zimmertemperatur, für Steinsalz von der Schmelztemperatur bis 500° [1]).

II. a) Bei weiterer Temperaturerniedrigung findet die Energieabgabe von der Schubzone so rasch statt, daß das Zerreißen nach dem oben beschriebenen Mechanismus eine sehr große Anstrengung erfordert. Gleichzeitig entstehen infolge der Verkleinerung der Erholungsgeschwindigkeit gefährliche, bleibende Verzerrungen, die zum Zerreißen führen können. In Anbetracht dessen, daß mit der Abnahme der Temperatur die durch die plastische Deformation hervorgerufenen Verzerrungen größer werden, muß man einen Abfall der Festigkeit beim Übergang in das Gebiet niedriger Temperaturen im Vergleich mit derjenigen bei höheren Temperaturen erwarten.

Die durch die plastische Deformation hervorgerufenen Verzerrungen können sowohl im Innern des Kristalls als auch auf dessen Oberfläche auftreten. Der Versuch zeigt, daß die letzteren besonders gefährlich sind (siehe unten, Joffé-Effekt). Hier muß man eine große Streuung der Festigkeitswerte um den Mittelwert erwarten.

b) Schließlich wird der Kristall im Gebiete äußerst niedriger Temperaturen, wo die durch die plastische Deformation hervorgerufenen Verzerrungen am stärksten sind, durch die inneren Spannungen zerstört. Jeder neu auftretende Schub ist gefährlich. Man muß eine noch größere Streuung um den Mittelwert der Festigkeit als im vorhergehenden Falle erwarten.

Das in den Fällen IIa) und b) betrachtete Temperaturgebiet entspricht dem spröden Zustande. Hier hört die Gültigkeit der Gleichung $S \cdot \Delta = \text{Const}$ auf, und das Zerreißen wird durch bis zu einem gewissen Grade zufällige Ursachen bestimmt. Die Tatsache, daß in diesem Temperaturgebiet das Zerreißen auch bei Nichterfüllung der Gleichung (0)[2]) stattfinden kann,

---

[1]) W. Boas u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **61**, 767, 1930 (Cd); **71**, 703, 1931; W. Fahrenhorst u. E. Schmid, ebenda **64**, 845, 1930 (Zn); E. Schmid, ZS. f. Elektrochem. **37**, 447, 1931 (Mg); W. Theile, ZS. f. Phys. **75**, 763, 1932 (NaCl). — [2]) Ein großer Teil der experimentellen Gesetzmäßigkeiten kann aus der etwas geänderten Formel von Griffith

$$\varrho = \sqrt{\frac{2\sigma E}{\pi \lambda}} - P_i$$

erhalten werden, wo P_i die inneren Spannungen sind, deren Größe gegen Null geht, wenn die Versuchstemperatur sich der Schmelztemperatur nähert.

$$\lambda = \lambda(T, v, k, t, S),$$

läßt sich dadurch erklären, daß in Anbetracht der kleinen Geschwindigkeit der Wiederherstellungsprozesse die Verzerrungen und Spannungen, die für das Zerreißen genügend groß sind, auch bei sehr kleinen Werten der auf der Deformationszone frei werdenden Energie entstehen können. Trotzdem muß die Zerreißkraft infolge der gesetzmäßigen Entwicklung der plastischen Deformation einen bestimmten Wert (statistischen Mittelwert) haben.

Man könnte vermuten, daß in diesem Falle die Zerreißfläche mit der Gleitebene zusammenfallen müßte, der Versuch zeigt aber, daß bei denjenigen Stoffen, welche eine Spaltungsfläche haben, diese des öftern als Zerreißfläche fungiert (bezüglich einer möglichen Erklärung dieses siehe unten § 4, Joffé-Effekt).

Aus dem oben Gesagten folgt, daß die Temperaturabhängigkeit der Zerreißfestigkeit die in Fig. 1[1]) dargestellte Form haben muß. Der gestrichelte Teil derselben entspricht dem plastischen Zustand[2]).

Die Änderung der Versuchsbedingungen kann infolge der Änderung der Verfestigung β sowohl die Form als auch die Parameter dieser Ab-

---

wo T die Versuchstemperatur, v die Deformationsgeschwindigkeit, k die kristallographischen Eigenschaften des Kristalls, t die Zeit der Lokalisierung der Energie (Erholungsgeschwindigkeit), S die Spaltkraft bedeuten und λ den Grad der Verzerrung charakterisiert.

[1]) Diese Figur ist ohne Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Fließgrenze konstruiert worden. Wenn man diese berücksichtigt, so kann sich der Teil der Kurve, der im Gebiete niedriger Temperaturen liegt, ändern, wie dies auch im Falle des Steinsalzes wirklich zutrifft (W. Burgsmüller, ZS. f. Phys. **80**, 299, 1933; **83**, 317, 1933). Die Erhöhung der Elastizitätsgrenze muß zu einer Erhöhung der Festigkeit führen. — [2]) Die Einteilung in ein sprödes und ein plastisches Gebiet ist ziemlich willkürlich. Das Eintreten des spröden Zustandes entspricht solchen Deformationsbedingungen, wenn die durch die plastische Deformation hervorgerufenen Verzerrungen sehr gefährlich werden und bereits der erste Schub zum Zerreißen führen kann. — Wie aus dem beigefügten Schema zu ersehen ist, verschiebt sich die Sprödigkeitsgrenze in die eine oder andere Richtung längs der Temperaturskale je nach den Versuchsbedingungen. — Der Übergang von dem spröden zum plastischen Verhalten findet, wie der Versuch zeigt, in einem engen Temperaturintervall statt. Dies gab Veranlassung zu der Annahme, daß das spröde und plastische Verhalten des Materials mit dem Vorhandensein eines spröden und plastischen Zustandes in Zusammenhang gebracht werden muß und ließ uns dem Übergange aus dem spröden in den plastischen Zustand eine bestimmte Temperatur zuschreiben. — In der Tat kann eine starke Änderung im Verhalten der Probe auch in dem Falle erhalten werden, wenn die Qualität der durch die plastische Deformation hervorgerufenen Verzerrungen sehr stark von der Temperatur abhängt (z. B nach dem Gesetz $A \cdot e^{-B/T}$). Dies ist auch anscheinend der Fall, und man kann somit den Übergang vom spröden in das plastische Verhalten mit dem Übergange eines Isolators in den leitenden Zustand vergleichen (z. B. dem Eintreten „des thermischen Durchschlages").

hängigkeit ändern. Die Verkleinerung der Deformationsgeschwindigkeit führt zu einer Vergrößerung des plastischen Gebietes. Die Vergrößerung der plastischen Deformation führt zur Vergrößerung des spröden Gebietes. Die Parameter dieser Abhängigkeit hängen abgesehen von den Versuchsbedingungen in hohem Grade von den individuellen Besonderheiten des gegebenen Materials ab. So liegt z. B. das Maximum der Festigkeitskurve für Steinsalz bei 600° C, während es für Zn zwischen der Zimmertemperatur und der Temperatur der flüssigen Luft und für Cd unterhalb der Temperatur der flüssigen Luft liegt[1]).

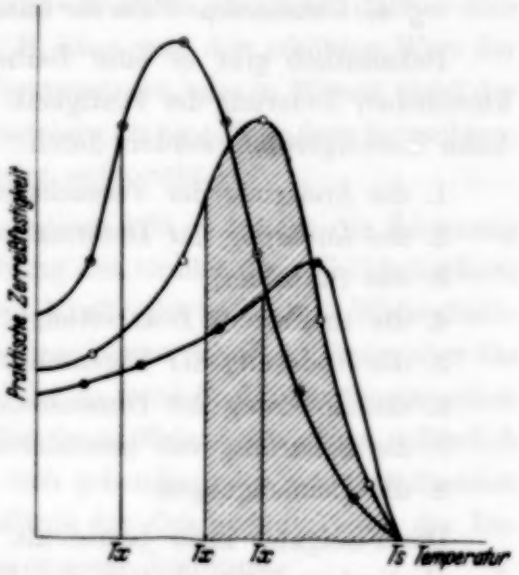


Fig. 1.
T_x = Temperatur bei Auftreten der Sprödigkeit.
T_s = Schmelztemperatur.
○ = Mittlere Deformationsgeschwindigkeit (Geschwindigkeit der Kraftanlegung).
⊙ = Große Deformationsgeschwindigkeit (Geschwindigkeit der Kraftanlegung).
● = Kleine Deformationsgeschwindigkeit (Geschwindigkeit der Kraftanlegung).

Die oben entwickelten Vorstellungen müssen eine allgemeine Bedeutung haben und auf alle Kristalle anwendbar sein (sowie auf Polykristalle bei Berücksichtigung der besonderen Bedingungen). Dabei wird selbstverständlich die hohe und tiefe Temperatur für jedes Material besonders bestimmt. Außerdem wird das vorgeschlagene Schema durch das Vorhandensein von mehreren Systemen von Gleitflächen, Bindungsflächen, im Kristall kompliziert werden (davon werden der Charakter und die Orientierung der Verzerrungen abhängen). Somit muß man bei der Anwendung unserer Vorstellungen auf konkrete Fälle die individuellen Eigenschaften des Materials und die Versuchsanordnung berücksichtigen.

In der ganzen vorliegenden Arbeit haben wir bei der Berücksichtigung der Rolle der plastischen Deformation nur vom Schub gesprochen, ohne die Erscheinung der Zwillingsbildung zu erwähnen. Es muß bemerkt werden, daß die Zwillingsbildung zurzeit fast nicht untersucht ist, und deshalb ist es unmöglich, ihren Einfluß zu berücksichtigen. Anscheinend übt auch die Zwillingsbildung einen negativen Einfluß auf die Festigkeit aus, wenn

[1]) A. F. Joffé, M. Kirpitschewa u. M. Lewitzky, ZS. f. Phys. **22**, 286, 1927; W. Theile, ebenda **75**, 763, 1932 (NaCl); W. Fahrenhorst u. E. Schmid, ebenda **64**, 845, 1930 (Zn); W. Boas u. E Schmid, ebenda **61**, 707, 1930 (Cd).

man bedenkt, daß bei der Zwillingsbildung des Calcits, wie Rose[1]) gezeigt hat, sich in diesem Poren bilden.

Die erhaltene Abhängigkeit der Festigkeit und des Charakters des Zerreißens von den Versuchsbedingungen entspricht den experimentellen Resultaten, da sie an einer Reihe von Materialien beobachtet wurde[2]).

§ 4. Verschiedene Fälle der künstlichen Änderung der Festigkeit.

Bekanntlich gibt es eine Reihe der verschiedensten Methoden der künstlichen Änderung der Festigkeit. Die Änderung der Zerreißfestigkeit kann hervorgerufen werden durch:

1. die Änderung der Versuchstemperatur,
2. die Änderung der Deformationsgeschwindigkeit,
3. das Stauchen,
4. die thermische Bearbeitung (Ausglühen),
5. die Änderung der Eigenschaften der Oberfläche,
6. die Änderung der Dimensionen der Probe,
7. die Schaffung von besonderen Bedingungen bei der Deformation.
8. die Beimengungen.

Die Festigkeit kann beeinflußt werden nur durch: 1. die Änderung der plastischen Eigenschaften des Kristalls (Fall 1, 3, 4, 6, 7), 2. durch qualitative und quantitative Änderung der durch die plastische Deformation hervorgerufenen Verzerrungen (Fall 2, 5), sowie der vorher bereits im Kristall vorhandenen (Fall 6), 3. durch Schaffung von besonderen Deformationsbedingungen, die die plastische Deformation beseitigen oder ihren Charakter ändern (Fall 7).

Wir wollen uns kurz bei dem Mechanismus der Festigkeitsänderung in den aufgezählten Fällen aufhalten. Die Fälle 1 und 2 werden wir hier nicht behandeln, da diese schon im § 3 besprochen wurden.

Einfluß der plastischen Deformation durch Stauchen auf die Festigkeit (Zerreißfestigkeit). Fall 3[3]). Die wohlbekannte Tatsache, daß die Zerreißfestigkeit durch eine vorhergehende plastische Deformation erhöht wird,

---

[1]) G. Rose, Abhandl. d. Akad. d. Wiss. Berlin 1868, S. 57. — [2]) W. Burgsmüller, ZS. f. Phys. **80**, 299, 1933 (NaCl); W. Boas u. E. Schmid, ebenda **61**, 767, 1930 (Cd); **71**, 703, 1931 (Al); W. Fahrenhorst u. E. Schmid, ebenda **64**, 845, 1930 (Zn); E. Schmid, ZS. f. Elektrochem. **37**, 447, 1931 (Mg). — [3]) Die Schwierigkeiten in der Theorie der Festigkeit bestehen nicht darin, daß die Festigkeit eines deformierten Kristalls höher ist als die eines nicht deformierten, sondern darin, daß diese erhöhte Festigkeit äußerst klein ist und das Zerreißen immer noch vorzeitig eintritt.

widerspricht scheinbar der Annahme, daß die durch die plastische Deformation hervorgerufenen Verzerrungen die Ursache des vorzeitigen Zerreißens sind. Bei näherer Betrachtung verschwindet aber dieser Widerspruch, wobei die Verfestigung gegen Zerreißen, auf die Verfestigung gegen Schub und die Abhängigkeit der Festigkeit von den Versuchsbedingungen zurückgeführt wird.

In der Tat folgt aus den Dehnungsversuchen gar nicht, daß es eine Verfestigung gegen Zerreißen gibt. Z. B. kann man den erhöhten Wert der Festigkeit des Steinsalzes bei hohen Temperaturen oder in Wasser nicht der plastischen Deformation zuschreiben, sondern als eine Festigkeit betrachten, die den gegebenen Versuchsbedingungen entspricht.

In einem gewissen Deformationsstadium gibt es infolge der Änderung der Qualität der Verzerrungen (Erhöhung des Grades ihrer Gefährlichkeit) mit der Steigerung der sie erzeugenden Kraft eine bestimmte Wahrscheinlichkeit des Zerreißens beim Auftreten eines neuen Schubes. Wenn aber das Zerreißen nicht eingetreten ist, so wird der im Bereiche des durchgegangenen Schubes liegende Teil des Kristalls für deren Existenz weniger gefährlich sein als der Teil in der Nähe des vor sich gehenden oder neu entstehenden Schubes. Dies wird durch das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Deformation und der Wiederherstellungsprozesse bestimmt.

Wenn wir einen Kristall wohlbehalten bis zu einem bestimmten Punkt der Dehnungskurve gebracht haben, so sollten wiederholte Entlastungen und Belastungen bis zu demselben Punkt unter denselben Versuchsbedingungen für ihn völlig wirkungslos verlaufen, als ob die Festigkeit des Kristalls sich erhöht hätte. Da die Elastizitätsgrenze nicht überschritten wurde, so entstehen keine neuen Schube, und es gibt keine neuen Ursachen für das Eintreten des Zerreißens.

Somit fehlt eigentlich eine Verfestigung gegen Zerreißen, und die Erscheinungen, die als Verfestigung gedeutet wurden, sind durch die Erhöhung der Elastizitätsgrenze als Folge einer vorhergehenden plastischen Deformation, d. h. durch die Verfestigung gegen Schub (Abnahme der Plastizität des Kristalls) bedingt.

In Wirklichkeit tritt infolge der plastischen Deformation immer eine Erniedrigung der Zerreißfestigkeit gegenüber den theoretischen Werten ein und manchmal (unter bestimmten Versuchsbedingungen, hohe Temperatur T und kleine Deformationsgeschwindigkeit) eine Erhöhung gegenüber den praktischen Werten. Wir wollen dies an einem Beispiel erläutern: So ist die Festigkeit eines ausgeglühten Kristalls kleiner als diejenige eines

gewalzten Kristalls. Würde man aber beide Kristalle auf irgendeine denkbare Art, bei der die plastische Deformation ausgeschlossen wäre, zerreißen, so würde der ausgeglühte Kristall die theoretische Festigkeit ergeben und der gewalzte eine kleinere Festigkeit, die nach Griffith durch die Größe der im Kristall durch das Stauchen hervorgerufenen Inhomogenitäten bestimmt ist (bei dieser Betrachtung wurde die Möglichkeit des Vorhandenseins von Keimrissen außer acht gelassen).

Es muß bemerkt werden, daß die Fälle, wo das Stauchen durch eine Art der Deformation und unter gewissen Versuchsbedingungen erfolgt, und die Zerstörung des Kristalls durch eine andere Art der Deformation und unter anderen Bedingungen, gesondert behandelt werden müssen. Denn die Abhängigkeit der Zerreißbedingungen von den Versuchsbedingungen wird für eine nicht gestauchte Probe eine andere sein als für eine gestauchte. Diese Abhängigkeit wird in hohem Maße durch die Bedingungen, unter denen das Stauchen erfolgte, bedingt sein (Temperatur, Geschwindigkeit, Art der Deformation).

Ein möglicher Verfestigungseffekt, der die plastische Deformation, insbesondere bei hohen Graden derselben, begleitet, ist die Blockierung der neu entstehenden Schube durch die bereits durchgegangenen (Überführung eines Monokristalls in einen Polykristall mit allen sich daraus ergebenden Folgen). Es muß auch eine Änderung des Charakters der bereits vorhandenen Inhomogenitäten, eine Vergrößerung oder Verkleinerung des Grades ihrer Gefährlichkeit (z. B. durch Spaltung) stattfinden[1]).

Die Richtigkeit der hier dargelegten Ansichten über den Einfluß des Stauchens auf die Festigkeit wird durch die folgenden Tatsachen und Schlußfolgerungen bestätigt.

1. In vielen Fällen führt die plastische Deformation zu einer offensichtlichen Erniedrigung der Festigkeit. In der letzten Zeit wurde eine derartige Erscheinung bei Zn[2]), Fe[3]) und Steinsalz[4]) bei tiefen Temperaturen beobachtet. Daß sie bei tiefen Temperaturen statthat, kann man durch die

---

[1]) Bei der Berücksichtigung des Einflusses der bleibenden Verzerrungen, die durch die plastische Deformation hervorgerufen werden, auf die Festigkeit, muß man bedenken, wie M. W. Jakutowitsch gezeigt hat, daß die Vergrößerung der Zahl der Störzentren zu einer Erhöhung der Festigkeit führen kann, wenn das Zerreißen gleichzeitig an einer großen Zahl von Störzentren infolge der Vergrößerung der wirksamen Oberfläche beginnt. — [2]) E. Schmid u. W. Fahrenhorst, ZS. f. Phys. **64**, 845, 1930. — [3]) F. Sauerwald u. H. G. Sossinka, ebenda **82**, 637, 1933. — [4]) W. Burgsmüller, ebenda **80**, 299, 1933; **83**, 317, 1933; W. Theile, ebenda **75**, 763, 1932.

oben betrachtete Abhängigkeit der Qualität der Verzerrungen von der Temperatur leicht erklären.

2. Ein großer Nutzkoeffizient der Festigkeit χ (wenn man darunter das Verhältnis der praktischen Festigkeit zur theoretischen versteht) müßte beobachtet werden an Materialien, bei denen die plastische Deformation entweder nicht beobachtet wird oder sehr wenig ausgeprägt ist. Dies ist durch Versuche an Quarz $\chi = 10^{-2}$ und Glimmer χ von derselben Ordnung wie Quarz bestätigt worden. Umgekehrt ist dieser Koeffizient klein bei plastischen Materialien, wie z. B. Zn[1]) $\chi = 5 \cdot 10^{-4}$.

Einfluß besonderer Deformationsbedingungen auf die Festigkeit. Fall 7. Aus obigen Darlegungen folgt, daß unter geeigneten Deformationsbedingungen, die die plastische Deformation ausschließen, wie z. B. im Falle der Deformation durch gleichmäßige, allseitige Dehnung, das Zerreißen bei Festigkeitswerten eintreten müßte, die den theoretischen Werten nahekommen.

Dies widerspricht ebenfalls nicht den Versuchen, da man auf diese Weise den bekannten Versuch von A. F. Joffé mit der Steinsalzkugel erklären kann[2]).

Einfluß der thermischen Bearbeitung (Ausglühen) auf die Festigkeit. Fall 4. Aus dem oben Gesagten folgt, daß ein und dasselbe Material unter gegebenen Versuchsbedingungen eine kleinere Festigkeit im plastischen Zustand haben muß. Somit muß das Ausglühen, indem es die Plastizität des Materials vergrößert, seine Festigkeit erniedrigen. Dies wird auch tatsächlich experimentell beobachtet. So beträgt die Festigkeit des nicht ausgeglühten Steinsalzes 450 g/mm² bei der Dehnung 0,05%. Die Festigkeit des ausgeglühten Steinsalzes ist gleich 100 bis 200 g/mm² bei einer Dehnung von 2%[3]). Dieser Effekt des Ausglühens ist universell und wird an einer Reihe von Materialien sowohl in der Monokristallform als auch im polykristallinischen Zustand beobachtet. Vom Gesichtspunkte der verfestigenden Rolle der plastischen Deformation müßte man dagegen einen umgekehrten Effekt beobachten. Im Widerspruch mit diesem steht scheinbar die Tatsache, daß viele Materialien, wie z. B. Zn, NaCl und andere, im plastischen Zustand größere Festigkeiten aufweisen als im spröden. In

---

[1]) A. Smekal, Handb. d. physikalischen und technischen Mechanik IV, 2. Hälfte, S. 44, 1931. — [2]) A. F. Joffé u. M. Lewitzky, ZS. f. Phys. **35**, 442, 1926. — [3]) E. Schmid u. O. Vaupel, ebenda **56**, 308, 1929; M. Polanyi u. G. Sachs, ebenda **33**, 692, 1925; F. Blank, ebenda **61**, 727, 1930. Der Festigkeitswert 100 g/mm² wurde von uns erhalten.

Wirklichkeit liegt da kein Widerspruch vor, und das obige Verhalten findet seine Erklärung in der Temperaturabhängigkeit der Festigkeit.

Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit auf die Festigkeit. Joffé-Effekt. Fall 5. Bis jetzt hat der Joffé-Effekt keine befriedigende Erklärung gefunden, die den ganzen Komplex der widerspruchsvollen Tatsachen, welche im Laufe seiner zehnjährigen Erforschung sich angesammelt hatten, umfaßt. Die wichtigsten Widersprüche, die dabei entstanden, lassen sich wie folgt zusammenfassen.

1. Es wurde gezeigt, daß die ganze Zunahme der Festigkeit, die Steinsalz bei seiner Dehnung im Wasser erlangt, ein Resultat des Reckens ist. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, diesen Effekt als einen Volumeneffekt anzusehen [Standpunkt von A. Smekal[1])], da die Rolle der Oberfläche in diesen Versuchen nicht erkennbar ist.

2. Andererseits folgt unzweifelhaft aus den Versuchen mit teilweiser Ablösung der Oberfläche[2]) die ausschließliche Rolle des Zustandes der Oberfläche, sowie die Notwendigkeit, dieselbe fortwährend zu erneuern, um den Effekt der Erhöhung der Festigkeit reproduzieren zu können. Aus diesen Versuchen konnte man die einzige Schlußfolgerung machen, daß dies ein Oberflächeneffekt ist [Standpunkt von A. F. Joffé[3])].

Diese grundlegenden Widersprüche, sowie eine Reihe anderer mit diesen im Zusammenhang stehender, die uns die Möglichkeit nehmen, den Wirkungsmechanismus des Lösungsmittels auf die Festigkeit zu verstehen, können völlig beseitigt werden, wenn man von der aus den oben dargelegten Vorstellungen folgenden Annahme ausgeht, daß der Kristall infolge von oberflächlichen Verzerrungen zerstört wird, die ein Resultat der plastischen Deformation sind und im Laufe derselben zum Vorschein kommen (während der Dehnung).

Wir wollen hier nicht die Anwendung dieser Erklärung auf verschiedene Spezialfälle eingehender erörtern (da demnächst eine Abhandlung von N. Davidenkov und E. Schewandin erscheinen soll, die eine Reihe von besonderen Versuchen angestellt haben, um die von uns gegebene Erklärung des Joffé-Effektes zu überprüfen, und ihre Richtigkeit erwiesen haben), sondern nur bemerken, daß das ganze zurzeit vorhandene experimentelle Material ungezwungen erklärt werden kann.

---

[1]) A. Smekal, Phys. Rev. **43**, 366, 1933. — [2]) N. Davidenkov u. M. Classen-Nekludowa, Phys. ZS. d. Sowjetunion **4**, 25, 1933. — [3]) A. Joffé, M. Kirpitschewa u. M. Lewitzky, ZS. f. Phys. **22**, 286, 1927.

Obwohl derzeit erwiesen ist, daß das Wasser in das Steinsalz eindringt[1]), so ist es dennoch nicht notwendig, dem Wasser eine besondere Rolle zuzuschreiben (wie dies A. Smekal tut), da das ganze experimentelle Material von dem oben auseinandergesetzten Standpunkt befriedigend erklärt werden kann. Daß nicht das Eindringen des Wassers ins Innere wesentlich ist, sondern die Auflösung allein, folgt auch daraus, daß physikalisch verschiedene Lösungsmittel gleich wirken[2]). Nicht auflösende Flüssigkeiten, z. B. eine gesättigte Lösung von Kochsalz, üben keine Wirkung aus, obwohl das Wasser in diesem Falle ebenfalls sich im Innern des Kristalls befindet. Die hohe Plastizität des Steinsalzes im Wasser beruht unseren Vorstellungen gemäß nicht auf der Änderung der plastischen und mechanischen Eigenschaften des Kristalls, wie Polanyi[3]), Ewald[3]) und Smekal[4]) glauben, sondern besteht darin, daß wir durch Beseitigung des schädlichen Einflusses der durch die plastische Deformation hervorgerufenen Verzerrungen den Kristall stärker belasten, ihn weiter deformieren können (siehe Einfluß der plastischen Deformation auf die Festigkeit).

Zum Schluß wollen wir einige allgemeine Folgerungen angeben, die aus der Existenz des Joffé-Effektes folgen und für das Verständnis einer Reihe von Zerreißerscheinungen entscheidend sind.

1. Die plastische Deformation erzeugt an den Austrittsstellen der Schube auf die Oberfläche oberflächliche Verzerrungen, die für die Existenz des Kristalls gefährlich sind.

2. Daraus, daß das Zerreißen des Steinsalzes in der Mehrzahl der Fälle längs den Spaltungsebenen vor sich geht, folgt, daß die Schube Verzerrungen nicht nur längs den Gleitebenen hervorrufen, sondern auch längs den Spaltungsebenen, wobei die letzteren besonders gefährlich sind[5]).

3. Die Verzerrungen sind desto größer, je größer die sie erzeugende Kraft ist.

---

[1]) R. Barnes, Phys. Rev. **44**, 898, 1933. — [2]) E. Rexer, ZS. f. Phys. **75**, 777, 1932. — [3]) M. Polanyi u. W. Ewald, ZS. f. Phys. **28**, 29, 1924. — [4]) A. Smekal, Phys. Rev. **43**, 366, 1933. — [5]) Darin liegt sicherlich die Ursache dessen, daß die Zerreißfläche nicht immer die Gleitungsfläche ist. Jedenfalls bildet diese sehr oft die Zerreißfläche. Die Zerreißfläche fällt mit der Gleitebene zusammen bei: Bi, Te, Zn (M. Polanyi, Naturwissensch. **16**, 285, 1928), Legierungen von Al mit Mg und Cu (R. Karnop u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **47**, 480, 1928), Messing (V. Göler u. G. Sachs, Naturwissensch. **16**, 912, 1928; M. Masima u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **50**, 161, 1928; C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. London (A) **109**, 143, 1925; siehe auch Fig. 5 in der Arbeit von N. Davidenkov u. M. Classen-Nekludowa, Phys. ZS. d. Sowjetunion **4**, 25, 1933.

4. Das vorzeitige Zerreißen des Kristalls ist durch die Erhöhung des Gefährlichkeitsgrades der Verzerrungen mit der Zunahme der Kraft bedingt.

Einfluß der Beimengungen auf die Festigkeit. Fall 8. Zahlreiche Versuche, das angesammelte Material in der praktischen Metallkunde sowie die sorgfältigen Versuche von Edner, Schönfeld und Metag[1]) zeigen, daß die Beimengungen immer in erster Reihe die Änderung der Plastizität beeinflussen. Daß die Änderung der Festigkeit mit der Änderung der Plastizität verknüpft ist, folgt aus den Resultaten der zitierten Arbeiten, daß die Abhängigkeit der Festigkeit von der Konzentration der Beimengungen eine Abhängigkeit der Elastizitätsgrenze von der Konzentration der Beimengungen nach sich zieht. Zweifellos läßt sich der Mechanismus der Erhöhung der Festigkeit durch Beimengungen nicht nur auf die Erhöhung der Plastizität zurückführen. Anscheinend können unlösliche Beimengungen außer der Änderung der plastischen Eigenschaften unter bestimmten Versuchsbedingungen auch das Entstehen von gefährlichen Überspannungen verursachen, indem sie so wirken, wie irgend ein fremdartiger Einschluß. Uns scheint es jedoch schwierig, die Versuche von W. Burgsmüller[2]) über den Einfluß von Beimengungen auf die Festigkeit bei niedrigen Temperaturen zu verstehen, wenn man die oben entwickelten Vorstellungen über die Änderung des Charakters der Verzerrungen, die durch die plastische Deformation verursacht werden, in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen außer acht läßt. Es genügt nicht anzunehmen, daß das Vorhandensein von Beimengungen die Verzerrungen infolge der Änderung des Charakters des Prozesses in der Gleitzone ändern (verschärfen oder ausglätten) kann. Dies müßte sich nämlich in der Änderung der Parameter und der Verschiebung der von uns erhaltenen Temperaturabhängigkeit der Festigkeit längs der Temperaturachse äußern.

Einfluß der Dimensionen der Probe auf die Festigkeit. Fall 6. Die von E. Jenckel[3]) gefundene Abhängigkeit der Festigkeit des Steinsalzes von den Dimensionen der Probe erfordert keine zusätzliche Erklärung, da die ganze Änderung der Festigkeit, wie er gezeigt hat, durch die plastische Deformation bedingt war. Mit der Änderung der Dimensionen änderte sich nämlich auch die Plastizität.

---

[1]) A. Edner, ZS. f. Phys. **73**, 623, 1932; H. Schönfeld, ebenda **75**, 422, 1932; W. Metag, ebenda **78**, 363, 1932. — [2]) W. Burgsmüller, ebenda **80**, 299, 1933; **83**, 317, 1933. — [3]) E. Jenckel, ZS. f. Elektrochem. **38**, 569, 1932.

§ 5. Wie kann man den Nutzkoeffizienten der Festigkeit erhöhen?

Um eine größtmögliche Festigkeit des Kristalls zu erhalten, muß man ihn derartigen Deformationsbedingungen unterwerfen, die die plastische Verformung ausschließen. Sollte es unmöglich sein, solche Bedingungen zu schaffen, so kann man erstens die Qualität und die Quantität der durch die plastische Verformung hervorgerufenen Verzerrungen beeinflussen, indem man ihren schädlichen Einfluß zu beseitigen trachtet (die Rolle des Wassers und der hohen Temperatur beim Steinsalz) und zweitens auf künstliche Art die Elastizitätsgrenze erhöhen (Schaffung einer großen Zahl von Zentren, Störstellen, von denen aus das Zerreißen gleichzeitig eintreten wird). Einige von diesen Umständen werden in der Technik praktisch angewendet, wobei ihre Anwendung in der Mehrzahl der Fälle gleichzeitig erfolgt.

1. So werden die Bedingungen, welche die plastische Verformung beseitigen, dadurch erreicht, daß man feinkristallinische Aggregate verwendet. Die Gleitung in den Körnern eines Polykristalls (mit Ausnahme der oberflächlichen) ist durch die Umgebung erschwert und wird erst möglich bei solchen Belastungen, bei denen eine gegenseitige Drehung der Körner möglich ist. Somit ist der Empfang eigentlich eine Methode zur künstlichen Erhöhung der Elastizitätsgrenze[1]).

2. Die Elastizitätsgrenze (sowie die Festigkeit) kann man auch auf einem anderen Wege erhöhen. Z. B. durch starkes Recken des Materials bei solchen Deformationsbedingungen, wo eine Zerstörung des Materials nicht eintreten kann (Walzen, Dehnen usw.). Manchmal ist es zweckmäßig, das Recken unter anderen Bedingungen durchzuführen, als jenen, bei denen das gegebene Erzeugnis arbeiten wird.

Zusammenfassung.

1. Die Festigkeit der Kristalle ist durch die Oberflächen- und Volumenverzerrungen bestimmt, die durch die plastische Verformung hervorgerufen werden. Dabei ist bekanntlich sowohl die Art wie auch die Anzahl der Verzerrungen wesentlich. Es ist zweckmäßig, drei Arten von Verzerrungen zu unterscheiden: 1. bleibende, 2. temporäre, 3. solche, die dem Anfang und Ende der Schubbildung entsprechen.

2. Die Art der Verzerrungen hängt in hohem Maße von den Versuchsbedingungen ab: der Temperatur, Deformationsgeschwindigkeit, Größe

[1]) C. Edwards, L. Pfeill, Journ. Iron Steel Institute 1925, S. 79, Nr. 11.

der sie erzeugenden Kraft usw., wodurch die starke Abhängigkeit der Festigkeit von den Versuchsbedingungen ihre Erklärung findet.

3. Das Eintreten von für das Zerreißen günstigen Bedingungen wird durch die Beziehung

$$S \cdot \Delta = \text{Const}$$

bestimmt.

4. Alle Arten der künstlichen Änderung der Festigkeit sind ein Resultat der Änderung der plastischen Eigenschaften des Kristalls oder der Änderung der Art und der Anzahl der durch die plastische Verformung hervorgerufenen Verzerrungen.

5. Der Joffé-Effekt ist das Resultat der Aufhebung der Verzerrungen, die auf der Oberfläche des Kristalls infolge der stattgefundenen plastischen Verformung auftreten.

6. Eine Verfestigung gegen Zerreißen gibt es nicht, die plastische Verformung führt immer zur Erniedrigung der Festigkeit des Kristalls gegenüber dem theoretischen Wert. Die Erscheinungen, die man bis jetzt als Verfestigung gegen Zerreißen betrachtet hat, finden ihre Erklärung in der Verfestigung gegen Schub und in der Temperaturabhängigkeit der Festigkeit.

7. Der spröde Zustand entspricht solchen Versuchsbedingungen, die für die Schaffung großer innerer Verzerrungen und Spannungen günstig sind; bereits die ersten Schube rufen Verzerrungen hervor, die zum Zerreißen führen können.

8. Die Erreichung einer größtmöglichen Festigkeit ist nur bei solchen Versuchsbedingungen denkbar, die die plastische Verformung ausschließen.

Ich danke Herrn Prof. A. F. Joffé für die Diskussion der Resultate der vorliegenden Arbeit.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Institut.

Über den Einfluß des KJ auf die Polarisation der Fluoreszenz von in Lösung befindlichen Farbstoffen.

Von **S. M. Mitra** in Dacca (Indien).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juli 1934.)

Einleitung. Im Laufe der letzten Jahre sind eine Menge von Experimentaluntersuchungen über Polarisation und Intensität des von in Lösung befindlichen Farbstoffen ausgesandten Fluoreszenzlichtes angestellt worden. Aus den Arbeiten von Weigert[1]), Wawilow[2]), Gaviola und Pringsheim[3]), Mitra[4]) u. a. geht hervor, daß der Polarisationsgrad der Fluoreszenz von den folgenden Umständen abhängt: innerer Reibung und Temperatur der Lösung, Konzentration des Farbstoffes und Wellenlänge des erregenden Lichtes. Bezüglich der Intensität weiß man jetzt aus den interessanten Untersuchungen von Perrin[5]) u. a., daß die spezifische Fluoreszenzintensität ebenfalls von der Konzentration des Farbstoffes und der inneren Reibung der Lösung, daneben aber auch von dem Vorhandensein fremder Moleküle abhängt.

Es blieb also noch die Frage nach dem Einfluß fremder Salzmoleküle auf die Polarisation der Fluoreszenz des in Lösung befindlichen Farbstoffes zu untersuchen, die eventuell von Interesse sein konnte. Es sei hier im Vorübergehen angemerkt, daß Wawilow, Franck[6]) und Merritt[7]) diesbezügliche Untersuchungen angestellt haben. Es schien aber wegen der Wichtigkeit dieser bisher noch nicht systematisch untersuchten Erscheinung wünschenswert, eine gründliche Untersuchung des Einflusses von Fremdsalzen auf die Polarisation in Angriff zu nehmen. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit dem Einfluß des KJ.

Die optische Anordnung. Als erregende Lichtquelle wurde eine Quarzquecksilberlampe benutzt, deren Licht mit Hilfe eines Hilgerschen Monochromators konstanter Ablenkung monochromatisiert wurde. Um den unsicheren Anteil der Polarisation auszuschalten, die die Verwendung der Quarzkristallteile des Monochromators mit sich bringt, wurde das aus

---

[1]) F. Weigert, Verh. d. D. Phys. Ges. **1**, 100, 1921; Phys. ZS. **23**, 232, 1922. — [2]) S. I. Wawilow, Phys. ZS. **23**, 173, 1922; **55**, 690, 1929. — [3]) E. Gaviola u. P. Pringsheim, ebenda **24**, 24, 1924. — [4]) S. M. Mitra, Ind. Journ. Phys. **8**, 171, 1933. — [5]) J. Perrin, C. R. **178**, 1978, 2252, 1924. — [6]) J. Franck, ZS. f. Phys. **69**, 100, 1931. — [7]) E. Merritt, Phys. Rev. **36**, 1386, 1930.

ihm austretende Licht auf dem Wege zu der fluoreszierenden Lösung durch ein Polarisationsprisma geschickt. Die fluoreszierende Lösung befand sich in einem rechteckigen Trog. Zur Anregung wurden im allgemeinen die Quecksilberlinien 5461, 4358 und 3650—62 Å benutzt. Der Betrag der Polarisation des senkrecht zum einfallenden Licht ausgesandten Fluorezenzlichtes wurde in der üblichen Weise mit einer Savartschen Platte in Verbindung mit einigen kompensierenden Glasplatten gemessen. Da das Verfahren bei diesen Messungen bekannt ist, erübrigt sich hier ein Eingehen auf Einzelheiten.

Was die von uns gewählten Bezeichnungen betrifft, so ist das einfallende Licht linear polarisiert, und die Messungen beziehen sich auf das Fluoreszenzlicht, das senkrecht zu der Ebene gestrahlt wird, die die Schwingungs-

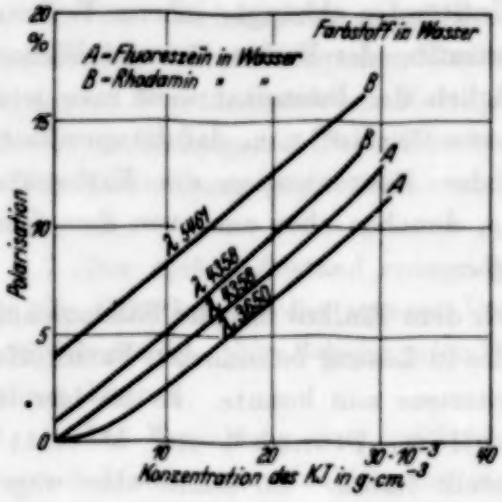


Fig. 1.

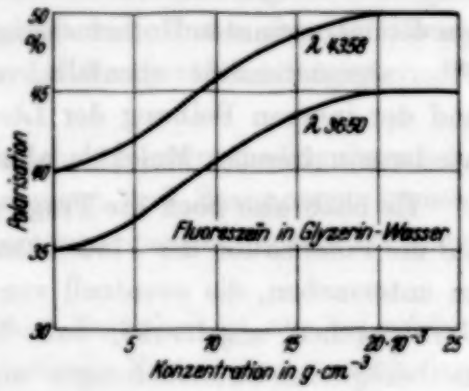


Fig. 2.

richtung und Strahlrichtung des primär einfallenden Lichtes enthält. Das Fluoreszenzlicht ist im allgemeinen teilweise polarisiert, wobei die Schwingung längs der Primärstrahlrichtung meist weniger intensiv ist, als die Schwingung in der dazu senkrechten Richtung. Die Polarisation p wird wie üblich durch das Verhältnis des Intensitätsunterschiedes der beiden Schwingungen zu der Summe der beiden Intensitäten gemessen, und wird in Prozenten dargestellt.

Ergebnisse. Wir untersuchten zunächst den Einfluß von Kaliumjodid auf die Fluoreszenz von Fluorescein und Rhodamin B in Wasser, in einer Glycerin-Wassermischung und in Glycerin. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen 1 bis 4 zusammengestellt und in Fig. 1 und 2 graphisch wiedergegeben.

Tabelle 1. Fluorescein in Wasser.

Konzentration des KJ; 10^3 g · cm^{-3}	0	2,7	7,5	15	20	30
„p" für 4358 Å	0	1	3	6	8	13
„p" für 3650 Å	0	0	2,5	5	6,5	11

Tabelle 2. Rhodamin in Wasser.

Konzentration des KJ; 10^3 g · cm^{-3}	0	2,7	7	14	21	28
„p" für 5461 Å	4	5	7	10	13	16
„p" für 4358 Å	0	2	4	7	10	13,5

Tabelle 3a. Fluorescein in Glycerin-Wasser.

Konzentration des KJ; 10^3 g · cm^{-3}	0	5	7,5	10	15	20	25
„p" für 4358 Å	40	42	44	46	48,5	50	50
„p" für 3650 Å	35	37	39	40,5	43,5	45	45

Tabelle 3b. Rhodamin in Glycerin-Wasser.

Konzentration des KJ; 10^3 g · cm^{-3}	0	5	7,5	10	15	20	25
„p" für 5461 Å	30	33	35	37	40	41	41

Tabelle 4. Fluorescein in Glycerin.

Konzentration des KJ; 10^3 g · cm^{-3}	0	7,7	15,4	30,8
„p" für 4358 Å	45	48	50	50
„p" für 3650 Å	42	42,5	43	45

Aus den Tabellen 1 und 2 geht hervor, daß die Polarisation p mit zunehmender Konzentration des Kaliumjodids zunimmt, wenn als Lösungsmittel Wasser verwendet wird. Im Falle des Glycerins und der Glycerin-Wassermischung wächst p bis zu einem Maximalwert, der für verschiedene Farbstoffe und verschiedene erregende Wellenlängen verschieden ist. Beim Fluorescein beträgt dieser Maximalwert 50 und 45, wenn als erregende Strahlungen 4358 bzw. 3650 Å benutzt werden. Es sei hier noch nebenbei erwähnt, daß man diese Maximalwerte auch dann erhält, wenn die Lösung des Farbstoffs in Glycerin genügend tief gekühlt wird (unter 10° C) [1].

Dacca (Bengal Indien), Physics Laboratory, Dacca University.

[1]) S. M. Mitra, l. c.

Über Raum und Zeit in beliebig bewegten Systemen.

Von **Walter Glaser** in Prag.

(Eingegangen am 31. August 1934.)

Es werden die Transformationsformeln zwischen infinitesimalen Raum- und Zeitdifferenzen in einem Inertialsystem und einem dazu beliebig bewegten Bezugssystem aufgestellt und auf Grund der Integrabilitätsbedingungen dieser Gleichungen die Frage untersucht, in welchen bewegten Systemen man überhaupt von Raum und Zeit sprechen kann, also auch von einer bestimmten geometrischen Raumstruktur. Es zeigt sich, daß allein das Linienelement in gleichförmig bewegten Systemen in Raum und Zeit aufgespalten werden kann. Damit erweist sich im besonderen die übliche Behauptung, auf der rotierenden Scheibe herrsche die nichteuklidische Geometrie, als unhaltbar.

Alle geradlinig und gleichförmig zueinander bewegten Cartesischen Systeme haben bekanntlich das gemeinsame vierdimensionale Linienelement

$$\mathrm{d}s^2 = c^2\,\mathrm{d}t^2 - (\mathrm{d}x^2 + \mathrm{d}y^2 + \mathrm{d}z^2), \tag{1}$$

in dem die Koordinaten t, x, y und z eine einfache physikalische Bedeutung haben: t ist die an synchronisierten, in einem bestimmten dieser Systeme ruhenden Uhren abgelesene Zeit, x, y, z sind die längs der Achsen dieses Systems mittels starrer Maßstäbe abgetragenen Entfernungen. Die vierdimensionale Mannigfaltigkeit ist also in jedem Inertialsystem die Kombination der im ganzen Weltbereich gültigen „Newtonschen Zeit" t und des auf rechtwinkelige Koordinaten bezogenen „euklidischen Raumes". Wie sich jedoch die vierdimensionale Mannigfaltigkeit (1) in der Schar der Inertialsysteme auf Raum und Zeit aufteilt, hängt von der gegenseitigen Translationsgeschwindigkeit dieser Systeme ab und ist verschieden für die einzelnen Systeme innerhalb der Schar.

Wie nun aber, wenn wir zu einem bestimmten gegenüber einem Inertialsystem *beliebig* bewegten System übergehen? Werden sich auch hier solche Koordinaten einführen lassen, daß sie einzeln genommen räumliche und zeitliche Größen darstellen? In welcher Beziehung werden die Angaben von Uhren stehen, die in diesem System ruhen, zu den Zeitangaben im Inertialsystem? Kann man auch hier die vierdimensionale Mannigfaltigkeit in Raum und Zeit zerspalten, bezogen auf mitbewegte Uhren und auf Koordinaten, die ihre Bedeutung durch räumliche Messungen erhalten, die im *beschleunigten* System ausgeführt werden? Es ist klar, daß sich hier die Gesamtheit der Weltpunkte nicht derart in zwei Gebiete aufteilen läßt, daß die des ersten einen dreidimensionalen euklidischen Raum, die

des zweiten die eindimensionale „Newtonsche Zeit" bilden. Denn diese Eigenschaft ist charakteristisch für die Inertialsysteme und unser Bezugssystem soll voraussetzungsgemäß als ein beschleunigtes nicht in diese Klasse gehören. Man hat bisher angenommen bzw. es wenigstens im Spezialfall der rotierenden Scheibe beweisen zu können geglaubt, daß unter gewissen Voraussetzungen bei beschleunigten Systemen die Änderung gegenüber den Inertialsystemen darin besteht, daß sich die vierdimensionale Mannigfaltigkeit hier nicht in „Newtonsche Zeit" und euklidischen Raum zerlegen läßt, sondern daß an Stelle des euklidischen ein gekrümmter Raum treten muß. So wurde behauptet[1]), daß auf der rotierenden Scheibe die nichteuklidische Geometrie gelte. Wir werden sehen, daß diese Annahme nicht bloß für diesen Spezialfall unhaltbar ist, sondern daß allgemein die vierdimensionale Mannigfaltigkeit, die einem beschleunigten System entspricht, niemals in Raum und Zeit zerspalten werden kann, somit die Behauptung, es gälte hier in räumlichem Sinne eine bestimmte Geometrie, sinnlos ist.

Gehen wir durch die Transformationsgleichungen

$$x = \varphi(x_1, x_2, x_3, t), \quad y = \chi(x_1, x_2, x_3, t), \quad z = \psi(x_1, x_2, x_3, t) \tag{2}$$

vom Inertialsystem x, y, z, t zu einem bewegten System über, so wird das Linienelement (1) die Gestalt

$$\mathrm{d}s^2 = g c^2 \mathrm{d}t^2 - 2 g_i \mathrm{d}x^i \mathrm{d}t - g_{ik} \mathrm{d}x^i \mathrm{d}x^k \tag{3}$$

mit

$$\left.\begin{aligned} g &= 1 - (\varphi_0^2 + \chi_0^2 + \psi_0^2)\frac{1}{c^2}, \\ g_i &= (\varphi_0 \varphi_i + \chi_0 \chi_i + \psi_0 \psi_i), \qquad g_{ik} = (\varphi_i \varphi_k + \chi_i \chi_k + \psi_i \psi_k) \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

annehmen. (2) sei dabei die „klassische" Transformation, die wir nach der „Newtonschen Kinematik" ansetzen würden, um einen bestimmten Bewegungszustand des Systems mit den Koordinaten x_1, x_2, x_3 auszudrücken. Sie sind das Analogon zu den Galilei-Transformationen und sie werden in diese übergehen, wenn es sich im besonderen um ein geradlinig-gleichförmig bewegtes Bezugssystem handelt. Über die Bedeutung der Koordinaten x_1, x_2, x_3, t für das bewegte System können wir gar nichts aussagen. Höchstens, daß ihre „klassische Bedeutung" in (2) eine gewisse Annäherung darstellt, wenn die auftretenden Geschwindigkeiten im Vergleich zur Lichtgeschwindigkeit klein sind. t ist wohl die an ruhenden

[1]) A. Einstein, Vier Vorlesungen über Relativitätstheorie, S. 39. Braunschweig 1922. Weitere Literatur: W. Glaser, Phys. ZS., im Erscheinen. Prof. L. Berwald, Prag danke ich für anregende Diskussion zu obigen Fragen.

Uhren im Inertialsystem abgelesene Zeit, was aber t für das bewegte System bedeutet, wissen wir nicht. Jedenfalls hat es bei großen Geschwindigkeiten mit einer zeitlichen Angabe ebensowenig zu tun, wie die x_1, x_2, x_3 für sich genommen mit einer räumlichen Angabe. Erst alle vier Koordinaten x_1, x_2, x_3, t zusammen bestimmen im beschleunigten Bezugssystem einen Weltpunkt. Denn da (3) auch gemischte Glieder mit den Koeffizienten g_i enthält, ist seine Gestalt von (1) prinzipiell verschieden und wir können daher die Koordinaten x_1, x_2, x_3, t mit der physikalischen Bedeutung der Koordinaten in (1) in keine Beziehung setzen. Wenn aber x_1, x_2, x_3, t solche Koordinaten im beschleunigten System sind, daß das Linienelement (1) bzw. (3) die Gestalt

$$\mathrm{d}s^2 = f^2(x,t)\,\mathrm{d}t^2 - g_{ik}\,\mathrm{d}x^i\,\mathrm{d}x^k \qquad (g_{ik}^{(x)} u^i u^k \gtrless 0) \tag{5}$$

annimmt, können wir die x_i als räumliche Koordinaten eines bestimmten nichteuklidischen Raumes R mit dem Linienelement

$$\mathrm{d}\sigma^2 = g_{ik}\,\mathrm{d}x^i\,\mathrm{d}x^k \tag{6}$$

auffassen, und t als eine zeitartige Größe, die „kosmische Zeit". Freilich, sie ist nicht die für alle Raumpunkte gültige „Newtonsche Zeit" der Inertialsysteme, sondern dies ist nur dann der Fall, wenn im besonderen die Lichtgeschwindigkeit f eine Konstante darstellt. Mit den Angaben ruhender Uhren hängt t nicht in eindeutiger Weise zusammen, sondern diese Uhrenangaben sind nach Funktionen des Weges in unserem nichteuklidischen Raum (6). Betrachten wir nämlich eine zwei beliebige Punkte P_0 und P_1 von R verbindende Kurve $x_i(t)$, die wir auf die „kosmische Zeit" als Parameter beziehen. Zur „Zeit" t_0 werde der Punkt P_0, zur „Zeit" t_1 der Punkt P_1 durchlaufen. Die räumliche Entfernung zwischen P_0 und P_1 ist dann gemäß (6) durch

$$\sigma = \int_{t_0}^{t_1} \sqrt{g_{ik}\,\dot{x}^i(t)\,\dot{x}^k(t)}\,\mathrm{d}t \tag{7}$$

gegeben. Ereignen sich aber am selben Orte zwei Ereignisse, die um $\mathrm{d}t$ voneinander entfernt sind, so zeigt die an diesem Orte befindliche Uhr eine Differenz $\mathrm{d}\tau$ an, die durch

$$c\,\mathrm{d}\tau = f(x,t)\,\mathrm{d}t \tag{8}$$

gegeben ist und wir erkennen, daß sich diese mit dem Orte ändert, d. h. also: auch wenn die in „kosmischer Zeit" ausgedrückte Differenz $\mathrm{d}t$ an einem anderen Orte die gleiche ist, so wird die hier befindliche, mit der

ersten synchronisierte Uhr eine andere Zeitdifferenz angeben. Wie diese Synchronisierung gemeint ist, wird aus der folgenden Betrachtung hervorgehen, bei der wir uns das beschleunigte System in eine Gesamtheit unendlich vieler infinitesimaler Inertialsysteme aufgelöst denken. Wenn wir alle möglichen P_0 mit P_1 verbindenden Kurven, die in der kosmischen Zeit $t_1 - t_0$ durchlaufen werden, betrachten, so werden doch die Abgaben τ der Uhren wegen

$$\tau = \frac{1}{c}\int_{t_0}^{t_1} f\left(x^i(t), t\right) \mathrm{d}t, \tag{9}$$

für die einzelnen Wege verschieden sein. Nur im Falle, daß $f = C$ konstant ist, wird $\tau = C/c\,(t_1 - t_0)$ für alle Wege gleich und wir können dann τ direkt als Newtonsche Zeit betrachten.

Die Gleichungen (2) sind das Analogon zur Galilei-Transformation der speziellen Relativitätstheorie. Wie diesen gegenüber das Linienelement (1) nicht invariant ist, sondern wir hier im transformierten Linienelement auch gemischte Glieder in den $\mathrm{d}x^i\,\mathrm{d}t$ auftreten, so ist dies auch in (3) der Fall. Um das neue Linienelement in einer in Raum und Zeit zerspaltenen Form (5) zu erhalten, haben wir also an den „Galilei-Transformationen" (2) noch derartige relativistisch kleine Korrektionen anzubringen, daß in (3) die Koeffizienten g_i verschwinden. Wir führen dies an den aus (2) entstehenden Differentialen durch, indem wir das sich beliebig bewegende System, dessen Teile sich im einzelnen noch gegeneinander verschieben können, in jedem Punkte durch ein Inertialsystem, dessen Ursprung die gerade hier vorhandene Momentangeschwindigkeit besitzt, in jedem Augenblick ersetzen. In diesem Zeitmoment t_0 ist das Netz der Koordinatenlinien im bewegten System (b. S.) nach (2) durch

$$x = \varphi\,(x_1, x_2, x_3, t_0),\quad y = \chi\,(x_1, x_2, x_3, t_0),\quad z = \psi\,(x_1, x_2, x_3, t_0) \tag{10}$$

gegeben. Fassen wir irgendeinen bestimmten Punkt $x_1 = a_1$, $x_2 = a_2$, $x_3 = a_3$ im b. S. ins Auge, so hat dieser im Inertialsystem (I. S.) die momentane Geschwindigkeit

$$\left.\begin{aligned} &\dot{x} = \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \varphi_0, \qquad \dot{y} = \frac{\partial x}{\partial t} = \chi_0, \qquad \dot{z} = \frac{\partial \psi}{\partial t} = \psi_0; \\ &\mathfrak{v} = i\,\varphi_0 + j\,\chi_0 + k\,\psi_0 \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Die Tangenten an die drei sich in diesem Punkte schneidenden Koordinatenlinien bilden ein affines Koordinatensystem, dessen Ursprung die Translationsgeschwindigkeit (11) hat. Dieses „tangierende" affine Koordinaten-

system hat die Koordinatenlinien $dx_2 = \text{Const}, dx_3 = \text{Const}; dx_1 = \text{Const}, dx_3 = \text{Const}$ usw. Wir können so das ganze b. S. in eine Gesamtheit solcher infinitesimaler bzw. tangierender affiner Bezugssysteme auflösen. Im Inertialsystem bedeuten x, y und z rechtwinklige Cartesische Koordinaten, und t ist die Zeit, die an hier ruhenden Uhren abgelesen wird. Im b. S. sei derselbe Ereignispunkt durch die „Koordinaten" x_1, x_2, x_3 und durch die Zeit $x_0 = \tau$ festgelegt, die an einer in diesem Punkte befindlichen und mit dem System mitbewegten Uhr abgelesen wird. Den Größen dx, dy, dz sollen die Differenzen dx_1, dx_2, dx_3 entsprechen. Nun ist der Zusammenhang zwischen den Koordinaten im Inertialsystem mit den analogen Größen dx_1, dx_2, dx_3 und dx_0 im tangierenden, lokalen System durch die Formeln der *Lorentz-Transformationen* gegeben. Wir haben nur zu beachten, daß gegenüber dem gewöhnlich betrachteten Fall hier die Translationsgeschwindigkeit (11) des bewegten Systems nicht mit einer bestimmten Koordinatenrichtung zusammenfällt, und daß weiter unser bewegtes System kein rechtwinkliges ist, sondern daß die Koordinatenachsen hier beliebige Winkel miteinander einschließen.

Um die Transformationsformeln zwischen dx, dy, dz, dt und dx_1, dx_2, dx_3, dx_0 aufzufinden, zerlegen wir den Radiusvektor $d\mathfrak{r} = \mathfrak{i}\,dx + \mathfrak{j}\,dy + \mathfrak{k}\,dz$ in eine zu $\mathfrak{v}$ parallele $d\mathfrak{r}_{\parallel}$ und eine zu $\mathfrak{v}$ senkrechte Komponente $d\mathfrak{r}_{\perp}$. Bezeichnen wir denselben Vektor, wenn wir ihn auf das b. S. beziehen, mit $d\mathfrak{r}'$, und werde hier analog seine zu $\mathfrak{v}$ parallele Komponente mit $d\mathfrak{r}'_{\parallel}$, die zu $\mathfrak{v}$ senkrechte Komponente mit $d\mathfrak{r}'_{\perp}$ bezeichnet, so gilt

$$d\mathfrak{r} = d\mathfrak{r}_{\parallel} + d\mathfrak{r}_{\perp}; \qquad d\mathfrak{r}' = d\mathfrak{r}'_{\parallel} + d\mathfrak{r}'_{\perp}. \tag{12}$$

Nun ergeben die Lorentz-Transformationen

$$\left.\begin{aligned} d\mathfrak{r}'_{\parallel} &= \frac{d\mathfrak{r}_{\parallel} - \mathfrak{v}\,dt}{\sqrt{1-\beta^2}}, \qquad d\mathfrak{r}'_{\perp} = d\mathfrak{r}_{\perp}, \\ d\tau &= \frac{dt - \frac{\mathfrak{v}}{c^2}\,d\mathfrak{r}_{\parallel}}{\sqrt{1-\beta^2}} \quad (d\tau = dx_0, \quad \beta = v/c). \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Wegen $d\mathfrak{r}_{\parallel} = d\alpha \cdot \mathfrak{v}$ erhält man durch skalare Multiplikation von $d\mathfrak{r} = d\alpha \cdot \mathfrak{v} + d\mathfrak{r}_{\perp}$ mit $\mathfrak{v}$, $d\alpha = \frac{(d\mathfrak{r}\,\mathfrak{v})}{v^2}$. Es ist also

$$d\mathfrak{r}_{\parallel} = d\alpha \cdot \mathfrak{v} = \frac{(d\mathfrak{r}\,\mathfrak{v})}{v^2}\mathfrak{v}, \qquad d\mathfrak{r}_{\perp} = d\mathfrak{r} - d\mathfrak{r}_{\parallel}. \tag{14}$$

Dies ergibt nach (12) und (13) die Formeln

$$\left.\begin{aligned} \mathrm{d}\,\mathfrak{r}' &= \mathrm{d}\,\mathfrak{r} + \frac{1}{v^2}\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1\right)(\mathrm{d}\,\mathfrak{r}\,\mathfrak{v})\,\mathfrak{v} - \frac{\mathfrak{v}\,\mathrm{d}t}{\sqrt{1-\beta^2}}, \\ \mathrm{d}\,x_0 &= \frac{\mathrm{d}t - \frac{1}{c^2}(\mathrm{d}\,\mathfrak{r}\,\mathfrak{v})}{\sqrt{1-\beta^2}}. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Setzen wir noch zur Abkürzung

$$\gamma = \frac{1}{v^2}\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1,\right) \qquad \alpha = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}, \tag{16}$$

so erhalten wir für die Umkehrungen von (15) die Formeln

$$\left.\begin{aligned} \mathrm{d}\,\mathfrak{r} &= \mathrm{d}\,\mathfrak{r}' + \gamma\,(\mathrm{d}\,\mathfrak{r}'\,\mathfrak{v})\,\mathfrak{v} + \alpha\,\mathfrak{v}\,\mathrm{d}\,x_0, \\ \mathrm{d}\,t &= \alpha\,(\mathrm{d}\,x_0 + 1/c^2\,(\mathrm{d}\,\mathfrak{r}'\,\mathfrak{v})). \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Wir berechnen nun (17) mit Hilfe der Gleichungen (2). Die Einheitsvektoren im tangierenden Affinsystem bezeichnen wir mit $\mathfrak{i}_1, \mathfrak{i}_2, \mathfrak{i}_3$. Es ist also

$$\mathrm{d}\,\mathfrak{r}' = \mathfrak{i}_1\,\mathrm{d}\,x_1 + \mathfrak{i}_2\,\mathrm{d}\,x_2 + \mathfrak{i}_3\,\mathrm{d}\,x_3, \qquad \mathfrak{v} = \mathfrak{i}_1 v_1 + \mathfrak{i}_2 v_2 + \mathfrak{i}_3 v_3. \tag{18}$$

Da der Ausdruck $(\mathrm{d}\,\mathfrak{r}'\,\mathfrak{v})$ gegenüber der für den Zeitpunkt t_0 gültigen Umrechnungsformel (10) eine Invariante ist, gilt mit $\mathrm{d}\,\mathfrak{r} = \mathrm{d}\,\mathfrak{r}' = \mathfrak{i}\,\mathrm{d}\,x + \mathfrak{j}\,\mathrm{d}\,y + \mathfrak{k}\,\mathrm{d}\,z = \mathfrak{i}\,\mathrm{d}\,\varphi + \mathfrak{j}\,\mathrm{d}\,\chi + \mathfrak{k}\,\mathrm{d}\,\psi$ und $\mathfrak{v} = \mathfrak{i}\,\varphi_0 + \mathfrak{j}\chi_0 + \mathfrak{k}\,\psi_0$ wegen (4)

$$(\mathrm{d}\,\mathfrak{r}'\,\mathfrak{v}) = \varphi_0\,\mathrm{d}\,\varphi + \chi_0\,\mathrm{d}\,\chi + \psi_0\,\mathrm{d}\,\psi = (\varphi_0\varphi_i + \chi_0\chi_i + \psi_0\psi_i)\,\mathrm{d}\,x^i = g_i\,\mathrm{d}\,x^i. \tag{19}$$

Wenn wir das gefundene Resultat (19) in (17) einsetzen und beiderseits die Koeffizienten von $\mathfrak{i}$, $\mathfrak{j}$ und $\mathfrak{k}$ vergleichen, erhalten wir endgültig

$$\boxed{\begin{aligned} \mathrm{d}\,x &= (\varphi_i + \gamma\,\varphi_0 g_i)\,\mathrm{d}\,x^i + \alpha\,\varphi_0\,\mathrm{d}\,x_0, \\ \mathrm{d}\,y &= (\chi_i + \gamma\chi_0 g_i)\,\mathrm{d}\,x^i + \alpha\chi_0\,\mathrm{d}\,x_0, \\ \mathrm{d}\,z &= (\psi_i + \gamma\,\psi_0 g_i)\,\mathrm{d}\,x^i + \alpha\,\psi_0\,\mathrm{d}\,x_0, \\ \mathrm{d}\,t &= \alpha\,(\mathrm{d}\,x_0 + 1/c^2\,g_i\,\mathrm{d}\,x^i). \end{aligned}} \tag{20}$$

wobei die Größen g_i, α und γ durch (4) und

$$\boxed{\alpha = \frac{1}{\sqrt{g}}, \quad \gamma = \frac{1}{c^2\sqrt{g}}\,\frac{1}{1+\sqrt{g}}} \tag{16a}$$

definiert sind.

Dies ist die relativistische Verallgemeinerung der analogen klassischen Formeln

$$\left.\begin{aligned} \mathrm{d}\,x &= \varphi_i\,\mathrm{d}\,x^i + \varphi_0\,\mathrm{d}\,x_0, \\ \mathrm{d}\,y &= \chi_i\,\mathrm{d}\,x^i + \chi_0\,\mathrm{d}\,x_0, \qquad \mathrm{d}\,t = \mathrm{d}\,x_0 \\ \mathrm{d}\,z &= \psi_i\,\mathrm{d}\,x^i + \psi_0\,\mathrm{d}\,x_0, \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

und sie stehen zu ihnen in derselben Beziehung wie die Lorentz-Transformationen zu den Galilei-Transformationen. Für den Grenzfall kleiner Geschwindigkeiten $v^2 = \varphi_0^2 + \chi_0^2 + \psi_0^2 \ll c^2$ wird nach (16) $\gamma = 0$, $\alpha = 1$, und die relativistischen Formeln (20) gehen in die analogen klassischen Formeln (21) über.

Die eben gegebene Ableitung wird vielleicht etwas klarer, wenn wir ohne Verwendung der Invarianz von $(d\mathfrak{r}'\mathfrak{v})$ so schließen: Es ist

$$d\mathfrak{r} = \mathfrak{i}\,dx + \mathfrak{j}\,dy + \mathfrak{k}\,dz = d\mathfrak{r}' = \mathfrak{i}_1\,dx_1 + \mathfrak{i}_2\,dx_2 + \mathfrak{i}_3\,dx_3. \quad (22)$$

Wenn wir für dx, dy, dz nach (10)

$$dx = \varphi_i\,dx^i, \quad dy = \chi_i\,dx^i, \quad dz = \psi_i\,dx^i$$

setzen, ergibt der Vergleich der Koeffizienten von dx^i

$$\mathfrak{i}\,\varphi_i + \mathfrak{j}\,\chi_i + \mathfrak{k}\,\psi_i = \mathfrak{i}_i \qquad (i = 1, 2, 3). \quad (23)$$

Ferner folgt aus (22) mit Benutzung von (23), wenn wir

$$\mathfrak{i}^2 = \mathfrak{j}^2 = \mathfrak{k}^2 = 1; \qquad (\mathfrak{i}\mathfrak{j}) = (\mathfrak{j}\mathfrak{k}) = (\mathfrak{k}\mathfrak{i}) = 0$$

beachten

$$d\mathfrak{r}^2 = d\mathfrak{r}'^2 = (\mathfrak{i}_i\mathfrak{i}_k)\,dx^i\,dx^k = g_{ik}\,dx^i\,dx^k,$$
$$g_{ik} = \varphi_i\varphi_k + \chi_i\chi_k + \psi_i\psi_k = (\mathfrak{i}_i\mathfrak{i}_k). \quad (24)$$

Nun ist wegen $d\mathfrak{r}' = \mathfrak{i}_i\,dx^i$ und $\mathfrak{v} = \mathfrak{i}_i\,v^k$

$$(d\mathfrak{r}'\,\mathfrak{v}) = (\mathfrak{i}_i\mathfrak{i}_k)\,dx^i v^k = g_{ik}\,dx^i v^k. \quad (25)$$

Aus (24) eingesetzt, ergibt sich weiter

$$(d\mathfrak{r}'\mathfrak{v}) = (\varphi_i\varphi_k + \chi_i\chi_k + \psi_i\psi_k)\,dx^i v^k = (\varphi_i\varphi_k v^k + \chi_i\chi_k v^k + \psi_i\psi_k v^k)\,dx^i. \quad (26)$$

Nach (23) erhalten wir

$$\mathfrak{v} = \mathfrak{i}_i\,v^i = \mathfrak{i}\,(\varphi_k v^k) + \mathfrak{j}\,(\chi_k v^k) + \mathfrak{k}\,(\psi_k v^k).$$

Vergleichen wir dies mit (11), so folgt

$$\varphi_0 = \varphi_k v^k, \qquad \chi_0 = \chi_k v^k, \qquad \psi_0 = \psi_k v^k,$$

und wenn wir dies in (26) einsetzen, ergibt sich schließlich nach (4)

$$(d\mathfrak{r}'\,\mathfrak{v}) = (\varphi_0\varphi_i + \chi_0\chi_i + \psi_0\psi_i)\,dx^i = g_i\,dx^i.$$

Wenn wir diesen Ausdruck in (17) einführen, erhalten wir wieder die Gleichungen (20).

Die allgemeinen Formeln (20) wollen wir nun auf einen speziellen Fall anwenden, der ein gewisses prinzipielles Interesse besitzt. Wir betrachten als beschleunigtes System eine Scheibe, welche um ihren Mittelpunkt mit konstanter Geschwindigkeit ω rotiert. Die Punkte auf der

Scheibe wollen wir durch Polarkoordinaten $x_1 = r$ und $x_2 = \vartheta$ festlegen. Die (2) entsprechenden Transformationsgleichungen lauten dann

$$x = \varphi(r, \vartheta, t) = r\cos(\vartheta + \omega t), \qquad y = \chi(r, \vartheta, t) = r\sin(\vartheta + \omega t), \quad (27)$$

und die Gleichungen (20) nehmen in diesem speziellen Falle die Gestalt an

$$\begin{aligned} \mathrm{d}x &= \mathrm{d}r\cos\delta - (1+\omega r^2\gamma)\, r\sin\delta\,\mathrm{d}\vartheta - \alpha\omega r\sin\delta\,\mathrm{d}x_0, \\ \mathrm{d}y &= \mathrm{d}r\sin\delta + (1+\omega^2 r\gamma)\, r\cos\delta\,\mathrm{d}\vartheta + \alpha\omega r\cos\delta\,\mathrm{d}x_0, \quad (\delta = \vartheta + \omega t) \quad (28) \\ \mathrm{d}t &= \alpha(\mathrm{d}x_0 + \omega r^2/c^2\,\mathrm{d}\vartheta). \end{aligned}$$

Sie erhalten eine sehr anschauliche Bedeutung, wenn wir erstens $\mathrm{d}x^2 + \mathrm{d}y^2$ bilden, und zweitens die erste Gleichung mit y, die zweite Gleichung mit x multiplizieren und beide Gleichungen voneinander subtrahieren. Führen wir auch im I. S. durch

$$x = R\cos\Theta, \qquad y = R\sin\Theta$$

Polarkoordinaten ein, so ergibt sich auf diese Art $\mathrm{d}R^2 = \mathrm{d}x^2 + \mathrm{d}y^2 = \mathrm{d}r^2$

$$\frac{x\,\mathrm{d}y - y\,\mathrm{d}x}{r^2} = (1 + \omega^2 r^2\gamma)\,\mathrm{d}\vartheta + \alpha\omega\,\mathrm{d}x_0 \quad \text{mit} \quad \omega^2 r^2\gamma + 1 = \alpha$$

und wegen

$$\frac{x\,\mathrm{d}y - y\,\mathrm{d}x}{r^2} = \mathrm{d}\Theta,$$

$$\mathrm{d}R = \mathrm{d}r, \qquad \mathrm{d}\Theta = \frac{\mathrm{d}\vartheta + \omega\,\mathrm{d}x_0}{\sqrt{1 - (\omega r/c)^2}}, \qquad \mathrm{d}t = \frac{\mathrm{d}x_0 + r\omega/c^2\,\mathrm{d}\vartheta}{\sqrt{1 - (\omega r/c)^2}}; \quad (29)$$

dies aber sind die gewöhnlichen Lorentz-Transformationen für ein rechtwinkeliges System, dessen eine Achse $\mathrm{d}r = 0$ sich mit der Geschwindigkeit ωr parallel zur Achse $\mathrm{d}R = 0$ des I. S. verschiebt. Wie zu erwarten ist, ergibt sich in tangentialer Richtung auf der rotierenden Scheibe eine Lorentz-Kontraktion, während in radialer Richtung keine Verkürzung eintritt. Ob dies freilich zu einer Änderung der räumlichen Metrik auf der Scheibe Veranlassung gibt, wird sogleich zu untersuchen sein.

Wir gehen nun wieder zu den Formeln (20) zurück und berechnen das vierdimensionale Linienelement in den neuen Differentialen $\mathrm{d}x_1$, $\mathrm{d}x_2$, $\mathrm{d}x_3$ und $\mathrm{d}x_0$:

$$\begin{aligned} \mathrm{d}s^2 &= c^2\,\mathrm{d}t^2 - (\mathrm{d}x^2 + \mathrm{d}y^2 + \mathrm{d}z^2) = c^2\,\mathrm{d}t^2 - \mathrm{d}\sigma^2, \\ c^2\,\mathrm{d}t^2 &= \frac{x^2}{4c^2} g_i g_k\,\mathrm{d}x^i\,\mathrm{d}x^k + \alpha^2 g_i\,\mathrm{d}x^i\,\mathrm{d}x_0 + \alpha^2 c^2\,\mathrm{d}x_0^2, \\ \mathrm{d}\sigma^2 &= \left[g_{ik} + \frac{1}{4v^2}(\alpha^2 - 1)\, g_i g_k\right]\mathrm{d}x^i\,\mathrm{d}x^k + \alpha^2 g_i\,\mathrm{d}x^i\,\mathrm{d}x_0 + \alpha^2 v^2\,\mathrm{d}x_0^2, \end{aligned}$$

also

$$\mathrm{d}s^2 = c^2\,\mathrm{d}x_0^2 + \left[\frac{1}{4}\left(\frac{\alpha^2}{c^2} - \frac{\alpha^2-1}{v^2}\right)g_i\,g_k - g_{ik}\right]\mathrm{d}x^i\,\mathrm{d}x^k.$$

Nach (16) ist nun

$$\frac{\alpha^2}{c^2} - \frac{\alpha^2-1}{v^2} = 0$$

und es ergibt sich

$$\boxed{\mathrm{d}s^2 = c^2\,\mathrm{d}x_0^2 - g_{ik}\,\mathrm{d}x^i\,\mathrm{d}x^k.} \tag{30}$$

Das Linienelement ist daher in den neuen Größen $\mathrm{d}x_1$, $\mathrm{d}x_2$, $\mathrm{d}x_3$ und $\mathrm{d}x_0$ in Raum und Zeit zerspalten und das gibt uns nachträglich neuerdings die Rechtfertigung, $\mathrm{d}x_1$, $\mathrm{d}x_2$, $\mathrm{d}x_3$ und $\mathrm{d}x_0$ die obige Bedeutung beizulegen. Freilich, x_1, x_2, x_3 und x_0 können wir erst dann als neue *Koordinaten* ansprechen, wenn die totalen Differentialgleichungen (20) in den acht Variablen x, y, z, t; x_1, x_2, x_3, x_0 integrabel sind. Es gibt dann vier Funktionen:

$$\left.\begin{aligned} x &= \Phi\,(x_0, x_1, x_2, x_3), \qquad y = X\,(x_0, x_1, x_2, x_3),\\ z &= \Psi\,(x_0, x_1, x_2, x_3), \qquad t = T\,(x_0, x_1, x_2, x_3),\end{aligned}\right\} \tag{31}$$

derart, daß die aus ihnen gebildeten Differentiale mit den Gleichungen (20) äquivalent sind. Sie sind dann die eigentlichen Transformationsgleichungen für Raum- und Zeitgrößen im b. S., denn sie führen ja zu einer Zerspaltung des Linienelements, wie es durch die Gleichung (30) ausgedrückt ist. Denn während die Zerlegung des vierdimensionalen Kontinuums, das dem b. S. entspricht, im allgemeinen durch Einführung des tangierenden Affinsystems mittels der Gleichungen (20) nur von Punkt zu Punkt möglich ist, würde bei integrablen Gleichungen (20) durch deren Lösungen (31) das ganze Weltkontinuum mit einem Schlage in Raum und Zeit zerspalten. Als weitere Frage ist dann die zu beantworten, ob der so in (31) abgespaltene Raum [wenn im besonderen die Transformationsgleichungen (1) die Eigenschaft haben, daß die g_{ik} unabhängig von der Zeit sind] nichteuklidische Struktur besitzen kann; kurz also die Frage nach der Krümmung der Mannigfaltigkeit, deren Metrik durch

$$\mathrm{d}\sigma^2 = g_{ik}\,\mathrm{d}x^i\,\mathrm{d}x^k \tag{32}$$

gegeben ist.

Statt direkt von den Gleichungen (20) auszugehen und ihre Integrabilitätsbedingungen zu diskutieren, eliminieren wir zunächst zur Ver-

einfachung die Größe $\mathrm{d}x_0$ aus dem Differentialsystem und erhalten mit den Abkürzungen

$$\sigma = \frac{1}{v^2}\left(1 - \sqrt{1 - v^2/c^2}\right), \qquad \varrho = c^2\sqrt{1 - v^2 c^2} \tag{33}$$

die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \mathrm{d}x &= \varphi_i\,\mathrm{d}x^i + \varphi_0\,\mathrm{d}x^0 - \sigma\varphi_0\,g_i\,\mathrm{d}x^i;\\ \mathrm{d}y &= \chi_i\,\mathrm{d}x^i + \chi_0\,\mathrm{d}x^0 - \sigma\chi_0\,g_i\,\mathrm{d}x^i;\\ \mathrm{d}z &= \psi_i\,\mathrm{d}x^i + \psi_0\,\mathrm{d}x^0 - \sigma\psi_0\,g_i\,\mathrm{d}x^i;\\ c^2\mathrm{d}x_0 &= g_i\,\mathrm{d}x^i - \varrho\,\mathrm{d}t. \end{aligned}\right\} \tag{34}$$

Wenn wir den Vektor mit den Komponenten $g_i = \varphi_0\varphi_i + \chi_0\chi_i + \psi_0\psi_i$ $(i = 1, 2, 3)$ mit $\mathfrak{g}$ bezeichnen, so lauten die Integrabilitätsbedingungen von (34):

$$\left.\begin{aligned} \alpha\quad &\operatorname{rot}(\sigma\varphi_0\mathfrak{g}) = 0, \quad \alpha'\ \frac{\partial}{\partial t}(\sigma\varphi_0\mathfrak{g}) = 0,\\ \beta\quad &\operatorname{rot}(\sigma\chi_0\mathfrak{g}) = 0, \quad \beta'\ \frac{\partial}{\partial t}(\sigma\chi_0\mathfrak{g}) = 0,\\ \gamma\quad &\operatorname{rot}(\sigma\psi_0\mathfrak{g}) = 0, \quad \gamma'\ \frac{\partial}{\partial t}(\sigma\psi_0\mathfrak{g}) = 0,\\ \delta\quad &\operatorname{rot}\mathfrak{g} = 0, \quad \delta'\ \frac{\partial\mathfrak{g}}{\partial t} + \operatorname{grad}\varrho = 0. \end{aligned}\right\} \tag{35}$$

Aus α und δ sowie aus α' und δ' folgt

$$\operatorname{grad}\sigma\varphi_0 \times \mathfrak{g} = 0, \qquad (\sigma\varphi_0)_t\mathfrak{g} + \sigma\varphi_0\dot{\mathfrak{g}} = 0, \qquad \dot{\mathfrak{g}} + \operatorname{grad}\varrho = 0.$$

Indem wir aus den beiden letzten Gleichungen $\dot{\mathfrak{g}}$ eliminieren und den für $\mathfrak{g}$ erhaltenen Wert in die erste Gleichung einsetzten, ergibt sich

$$\operatorname{grad}\sigma\varphi_0 \times \operatorname{grad}\varrho = 0.$$

Da sowohl $\sigma(v^2)$ wie auch $\varrho(v)^2$ eine Funktion von $v^2 = \varphi_0^2 + \chi_0^2 + \psi_0^2$ allein ist, folgt hieraus

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{grad}\varphi_0 \times \operatorname{grad}v^2 &= 0,\\ \operatorname{grad}\chi_0 \times \operatorname{grad}v^2 &= 0,\\ \operatorname{grad}\psi_0 \times \operatorname{grad}v^2 &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{36}$$

analog aus β, γ, δ

Die Bedingungen (36) besagen, daß $\operatorname{grad}\varphi_0$, $\operatorname{grad}\chi_0$ und $\operatorname{grad}\psi_0$ parallel zu $\operatorname{grad}v^2$ sind. Es ist also

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{grad}\varphi_0 &= \lambda\operatorname{grad}v^2, & \mathrm{d}\varphi_0 &= \lambda\,\mathrm{d}v^2,\\ \operatorname{grad}\chi_0 &= \mu\operatorname{grad}v^2, \quad \text{oder} & \mathrm{d}\chi_0 &= \mu\,\mathrm{d}v^2,\\ \operatorname{grad}\psi_0 &= \nu\operatorname{grad}v^2, & \mathrm{d}\psi_0 &= \nu\,\mathrm{d}v^2, \end{aligned}\right\} \tag{37}$$

wobei sich das Differential d in $d\varphi_0$, $d\chi_0$, $d\psi_0$ und dv^2 nur auf die Abhängigkeit dieser Funktionen von den Variablen x_1, x_2, x_3 bezieht. Aus (37) erkennt man, daß immer, wenn dv^2 Null ist, auch $d\varphi_0$, $d\chi_0$ und $d\psi_0$ verschwinden. Immer also, wenn v^2 konstant ist, ist dies auch von den Funktionen φ_0, χ_0 und ψ_0 der Fall, d. h. mit anderen Worten: $\varphi_0, \chi_0, \psi_0$ sind Funktionen allein von $v^2 = \varphi_0^2 + \chi_0^2 + \psi_0^2$,

$$\varphi_0 = f(\varphi_0^2+\chi_0^2+\psi_0^2), \quad \chi_0 = g(\varphi_0^2+\chi_0^2+\psi_0^2), \quad \psi_0 = h(\varphi_0^2+\chi_0^2+\psi_0^2). \tag{38}$$

Wie man aber hieraus erkennt, können f, g, h nur solche Funktionen ihres Argumentes sein, daß sie von diesem Argument überhaupt nicht abhängen. Es sind somit φ_0, χ_0 und ψ_0 in bezug auf x_1, x_2, x_3 Konstante, also bloße Funktionen von t, die wir mit $u(t)$, $v(t)$ und $w(t)$ bezeichnen:

$$\varphi_0 = u(t), \qquad \chi_0 = v(t), \qquad \psi_0 = w(t). \tag{39}$$

Für φ, χ, ψ erhält man hieraus

$$\left.\begin{aligned} x &= \varphi(x_1, x_2, x_3, t) = \alpha(x_1, x_2, x_3) + l(t) + c_1 & l'(t) &= u(t) \\ y &= \chi(x_1, x_2, x_3, t) = \beta(x_1, x_2, x_3) + m(t) + c_2 \text{ mit } & m'(t) &= v(t) \\ z &= \psi(x_1, x_2, x_3, t) = \gamma(x_1, x_2, x_3) + n(t) + c_2 & m'(t) &= w(t) \end{aligned}\right\} \tag{40}$$

Führen wir im b. S. neue Raumkoordinaten durch:

$$\left.\begin{aligned} y_1 &= \alpha(x_1, x_2, x_3) + c_1, \\ y_2 &= \beta(x_1, x_2, x_3) + c_2, \\ y_3 &= \gamma(x_1, x_2, x_3) + c_2 \end{aligned}\right\} \tag{41}$$

ein, so werden die dem integrablen Fall entsprechenden Gleichungen (1)

$$\begin{aligned} x &= \varphi = y_1 + l(t), \\ y &= \chi = y_2 = m(t), \\ z &= \psi = y_3 + n(t). \end{aligned}$$

Für die g_i erhalten wir dann

$$g_i = l'(t)\,\delta_{i1} + m'(t)\,\delta_{i2} + n'(t)\,\delta_{i3} = u\delta_{i1} + v\delta_{i2} + w\delta_{i3}. \tag{42}$$

Nun ist aber wegen (39) v^2 und damit auch ϱ eine Funktion allein von t. Die Bedingung (δ') ergibt dann $\dot{\mathfrak{g}} = 0$, und (42) zeigt, daß

$$\dot{u} = \dot{v} = \dot{w} = 0$$

erfüllt ist. u, v, w sind daher Konstante, und die Transformationsgleichungen (1) werden

$$\boxed{\begin{aligned} x &= y_1 + ut, \\ y &= y_2 + vt, \\ z &= y_3 + wt. \end{aligned}} \tag{43}$$

Damit ist gezeigt, daß man nur in den geradlinig gleichförmig bewegten Systemen von Raum und Zeit sprechen kann. Oder anders ausgedrückt

können wir sagen: Von allen kräftefreien Systemen, d. s. mechanische Systeme ohne eingeprägte Kräfte und mit verschwindender vierdimensionaler Krümmung, lassen allein die Inertialsysteme eine Zerspaltung der vierdimensionalen Mannigfaltigkeit in Raum und Zeit zu.

Die Frage nach der Krümmung von $d\sigma^2$ dieser bewegten Systeme erledigt sich damit von selbst. Als gleichförmig bewegte Cartesische Systeme haben sie natürlich euklidisches Linienelement. Aber der euklidische Charakter von (32) folgt auch schon, wenn man noch nicht das aus den Integrabilitätsbedingungen sich ergebende Resultat (43) benutzt. Denn da wir voraussetzen, daß die g_{ik} die Zeit nicht enthalten, können wir sogleich eine Transformation im b. S. angeben, die $d\sigma^2 = g_{ik}\, dx^i\, dx^k$ auf euklidische Gestalt bringt. Wir wählen dazu nur die Transformation (2), bei der wir den Wert von t in irgendeiner Weise spezialisieren. Wir setzen etwa $t = 1$ und erhalten:

$$\begin{aligned} &y_1 = \varphi(x_1, x_2, x_3, 1), \quad y_2 = \chi(x_1, x_2, x_3, 1), \quad y_3 = \psi(x_1, x_2, x_3, 1) \\ &dy_1 = \varphi_i(x, 1)\, dx^i, \quad dy_2 = \chi_i(x, 1)\, dx^i, \quad dy_3 = \psi_i(x, 1)\, dx^i. \end{aligned} \tag{44}$$

Da in den $g_{ik} = \varphi_i(xt)\, \varphi_k(xt) + \chi_i(x, t)\, \chi_k(x, t) + \psi_i(x\ t)\, \psi_k(x, t)$ das t nicht mehr vorkommen soll, bedeutet es keine Spezialisierung ihrer Werte, wenn wir auch hier $t = 1$ setzen. Damit wird nach (44)

$$\begin{aligned} d\sigma^2 &= g_{ik}\, dx^i\, dx^k = [\varphi_i(x,1)\varphi_k(x,1) + \chi_i(x,1)\chi_k(x,1) + \psi_i(x,1)\psi_k(x,1)]\, dx^i dx^k \\ &= (\varphi_i\, dx^i \varphi_k\, dx^k + \chi_i\, dx^i \chi_k\, dx^k + \psi_i\, dx^i \varphi_k\, dx^k) = dy_1^2 + dy_2^2 + dy_3^2. \end{aligned}$$

Wie wir übrigens in einer anderen Arbeit[1]) gezeigt haben, ist die einzige Transformation (1), die im b. S. zu einem zeitfreien Linienelement (32) führt, durch

$$\begin{aligned} x &= y_1 \sin \omega t + y_2 \cos \omega t + f(t), \\ y &= y_1 \cos \omega t + y_2 \sin \omega t + g(t) \end{aligned} \tag{45}$$

gegeben. Das einzige bewegte System mit einem stationären Linienelement ist somit die mit konstanter Winkelgeschwindigkeit rotierende und irgendwelcher Mittelpunktsbeschleunigung bewegte Scheibe. Auch hieraus ersehen wir, daß der Beschleunigungszustand eines Systems nach der allgemeinen Relativitätstheorie niemals eine Änderung der *geometrischen* Raumstruktur bewirken kann.

Prag, Institut für theoretische Physik der Deutschen Universität.

[1]) W. Glaser, ZS. f. Phys. **91**, 169, 1934: Der euklidische Charakter des räumlichen Teiles (32) von (30) folgt auch daraus, daß die vierdimensionale Krümmung von (30) Null ist. Dies aber hat, da der Koeffizient von dx_0^2 konstant ist, das Verschwinden des Riemannschen Krümmungstensors von (32) zur Folge. S. H. Weyl, Raum, Zeit, Materie, S. 208. Berlin 1919.

Über den Einfluß der Anodentemperatur auf die Emission von Röntgenstrahlen.

Von **F. Halla** und **H. Nowotny** in Wien.

(Eingegangen am 19. September 1934.)

Der Nachweis erfolgte mittels ionometrischer Messung der Strahlungsintensität bei festgehaltener Röhrenstromstärke und abgeänderter Anodentemperatur. Unter sonst gleichen Umständen ist die Emission bei höherer Temperatur größer. Als mögliche Ursache wird die Erhöhung der Elektronenreflexion mit abnehmender Temperatur diskutiert.

Ein Einfluß der Anodentemperatur auf die Strahlungsintensität ist nach der herrschenden Anschauung über das Zustandekommen der Emission von Röntgenstrahlen nicht zu erwarten. Die Geschwindigkeit der auffallenden Elektronen (50% Lichtgeschwindigkeit) ist gegenüber der der schwingenden Gitteratome ($5 \cdot 10^4$ cm/sec)[1]) so groß, daß sich das Gitter den Elektronen gegenüber wie ruhend verhält und seine Atome bei erhöhter Temperatur keine nennenswerte Vergrößerung ihres Wirkungsquerschnitts erfahren. Der von uns nachstehend beschriebene Temperatureffekt muß daher auf sekundäre Ursachen zurückgeführt werden, die zum eigentlichen Emissionsakt in keiner unmittelbaren Beziehung stehen. Der Nachweis des Effektes geschah dadurch, daß unter sonst gleichen Bedingungen die Anodentemperatur variiert und die jeweils ausgesendete Strahlung ionometrisch gemessen wurde. Es genügte zunächst, Relativwerte zu bestimmen. Die verwendeten Temperaturextreme waren: -186^0 C (flüss. Luft) und $+100^0$ C (sied. Wasser).

Apparatur. Die (geerdete) kupferne Anode (Wandstärke ungefähr 8 mm) einer Ott-Selmayrschen Röhre war, um die große Wärmekapazität des Röhrengehäuses unschädlich zu machen, wärmedicht in dieses eingesetzt, unter Zuhilfenahme eines äußeren und eines inneren Einsatzstückes aus Hartgummi, zwischen denen die Vakuumdichtung aus Weichgummi unter dem Druck einer Überwurfmutter lag. Der Anodenhals war nach der Kathode zu konisch erweitert, so daß die Vorderfläche der Anode („Brennfläche") wie ein Schutzschild die Dichtungsstücke vor dem Auffallen von

[1]) Wie sich übereinstimmend mit der gaskinetischen Größe aus dem Θ der Debyeschen Theorie berechnen läßt, wenn man die lineare Geschwindigkeit der Schwingung mit $v = 2\pi\nu_0 a$ ansetzt, wo $a \sim 0{,}1$ Å (R. W. James, Ergebn. d. techn. Röntgenkunde III, S. 43. Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft, 1933).

Elektronen bewahrt. Die Glühkathode, eine fast ebene Wolframspirale, erzeugte einen fast homogenen, die Brennfläche allerdings nicht vollständig bedeckenden Brennfleck. Die Röhre funktionierte mit dieser Anordnung klaglos; Störungen, wie sie von Clark[1]) beschrieben wurden, traten niemals auf.

Die Temperierflüssigkeiten befanden sich in einem Doppelmanteltrichter mit Watteauskleidung, dessen Spitze in den Hohlraum der Anode mündete („Siedekühlung"). Eine überschlägige Rechnung ergab, daß bei den verwendeten geringen Belastungen die Temperaturdifferenz zwischen gekühlter Innenwand und Brennfläche nicht mehr als 10^0 betragen konnte. Die Temperaturmessung erfolgte mittels eines Ag-Konstantan-Thermopaares, dessen Eichkurve vorher ermittelt worden war. Bei Versuchen mit Wasser als Kühlflüssigkeit ist das Mittel zwischen Anfangs- und Endtemperatur angegeben; mit flüssiger Luft blieb die Temperatur konstant.

Die Röhrenspannung entstammte einem 7,5 kW-Hochspannungstransformator mit rotierendem Gleichrichter; sie wurde am Schalttischinstrument (primärseitig) abgelesen, der Röhrenstrom an einem in der Ableitung liegenden empfindlichen Milliamperemeter (effektiv).

Die Ionisationskammer (20×6 cm^2) aus Messingblech, mit Bleiblech ummantelt und mit Al-Folie ausgekleidet, war mit Luft gefüllt und hatte Fenster aus Al-Folie. Außer der Intensität der Gesamtstrahlung wurde die der Cu K_α-Strahlung unter Zuhilfenahme eines Steinsalz-Monochromators ermittelt. Erdung und Schutz gegen Aufladung erfolgte wie üblich. Der Abstand von der Kammerblende zum Brennfleck betrug ungefähr 15 cm. Um den Einfluß der örtlichen Veränderlichkeit des Brennflecks wenigstens teilweise auszuschalten, wurden Blenden verschiedener Spaltform verwendet. Das Lutzsche Einfadenelektrometer, für dessen freundliche Beistellung wir Herrn Hofrat Prof. Mache, Wien zu besonderem Dank verpflichtet sind, erhielt seine Schneidenspannung von $\pm$ 9 Volt, ebenso wie die Kammer ihre Aufladespannung, von einer fallweise auf Konstanz geprüften Anodenbatterie; bei einer Kapazität von 5 cm betrug der Isolationswiderstand des Meßsystems 10^{16} Ohm.

Durchführung der Messungen. Die Verwendung kleiner Belastungen empfahl sich außer aus dem bereits angegebenen Grunde auch wegen der raschen Verdampfung der flüssigen Luft. Das Verhältnis zwischen dem (dieserhalb klein gewählten) Röhrenstrom und dem Elektrometerabfall

[1]) G. L. Clark u. K. E. Corrigan, Ind. Eng. Chem. 23, 815, 1931.

wurde für eine gegebene Temperatur ermittelt. Es muß eine Konstante sein. Während einer Versuchsdauer von 1 Minute wurde die Röhrenstromstärke alle 15 sec abgelesen und das Mittel genommen. Innerhalb einer Versuchsreihe wurde mindestens eine Messung bei der Temperatur der flüssigen Luft zwischen zwei Messungen bei gewöhnlicher Temperatur (Wasser) gelegt. Die beiden letzteren gaben innerhalb der Fehlergrenzen stets das gleiche Resultat, somit eine Gewähr gegen das Auftreten unkontrollierbarer irreversibler Änderungen beim Temperaturwechsel. Unter Berücksichtigung aller Fehlerquellen konnte der relative Fehler der Intensitätsmessung zu minimal 8% geschätzt werden.

Ergebnisse. Von den Versuchsreihen, die bei verschiedenen, um 40 kV liegenden Spannungen (und mit verschiedenen Blendenformen) durchgeführt wurden, seien nur die beiden folgenden (für Gesamtstrahlung) als charakteristisch angeführt.

Tabelle 1. 43 kV.

Versuchstemperatur °C	Röhrenstrom in 10^{-4} Amp. A	Elektrometerabfall in Teilstrichen E	E/A	Fehler in %	Zahl der Versuche
60	3,6	41	1,15	5	4
	15,5	19	1,23	4	4
	9,5	11,8	1,24	—	1
— 186	12,5	8,2	0,65	5	2
	48	25	0,52	—	1
10	14,7	16,6	1,12	2	2
	30	35,8	1,18	—	1
— 186	17	9,5	0,55	4	4
	48.5	25	0,52	1	2
	40	23	0,58	—	1

Tabelle 2. 40 kV.

73	13,5	36	2,66	5	5
83	14	39	2,81	3	5
— 183	15,7	26,3	1,67	4	7
	17	29	1,7	5	3
58	15	44	2,91	1	3
83	14	42	3,0	—	2
86	15	45,8	2,97	—	5
— 176	14,5	26,7	1,84	2	4
	12,3	22,3	1.81	3	5
	17,6	30,5	1,73	—	1
38	12,5	38,0	3,05	3	5
— 179	17	29,5	1,73	—	1

Für die Cu K_α-Strahlung zeigt das Verhältnis E/A einen ähnlichen Gang.

Wie ersichtlich, ist das Verhältnis E/A zwar innerhalb einer Versuchsreihe reproduzierbar, es sind aber die Werte aus verschiedenen Versuchsreihen nicht miteinander vergleichbar. Die Gründe hierfür sind: Unvermeidliche Verschiebungen der Blendenanordnung gegenüber Röhre und Ionisationskammer bei Neujustierungen, Zerstäubung des Glühfadens im Laufe der Zeit, vor allem aber die Änderungen der Intensitätsverteilung innerhalb des Brennflecks von einer Versuchsreihe zur anderen, wofür in erster Linie die Ortsveränderung des Glühfadens verantwortlich ist.

Das Vorliegen des Effektes wird aber sofort sichtbar, wenn wir für die einzelnen Versuchsreihen das Doppelverhältnis

$$q = (E/A)_{t_{max}} : (E/A)_{t_{min}}$$

bilden, wobei t_{max} bzw. t_{min} die innerhalb einer Versuchsreihe auftretenden Extremtemperaturen bedeuten, die ja in den verschiedenen Versuchsreihen annähernd gleich sind. In Tabelle 3 haben wir die q-Werte, auch für die in dieser Abhandlung nicht referierten Versuchsreihen, zusammengestellt.

Tabelle 3.

Original-Tabelle	t_{max}	t_{min}	q
I	60	— 186	2,1 (± 10 %)
II	60	— 186	1,7 (± 8 %)
III	80	— 173	2,0 (± 5 %)
VI	40	— 180	1,7 (± 12 %)

Eine vollständige Übereinstimmung der q-Werte ist bei der Einfachheit der Anordnung nicht zu erwarten; jedenfalls sind sie ausnahmslos > 1. Dadurch ist nachgewiesen, daß die Strahlungsintensität unter sonst gleichen Umständen mit der Anodentemperatur zunimmt.

Gegen diese Feststellung lassen sich noch folgende Einwände erheben:

1. Die Längenänderung der Anode beim Temperaturwechsel verschiebt die Brennfläche im extremsten Falle um etwa 0,15 mm. Hätte man die Blende auf ein Strahlenbündel eingestellt, das einer Stelle nahe vom Rande der Brennfläche entstammt, so könnten bei verschiedenen Temperaturen recht verschiedene Intensitäten zur Messung kommen. Um diesen Einwand vorwegzunehmen, haben wir unter besonders ungünstigen Umständen (Strahlung vom Rande des Brennflecks) Messungen durchgeführt. Aber auch diese ergaben Werte wie $q = 1$; 1,4; 1,2. Im ersten Falle waren die Intensitäten so schwach, daß hier große Versuchsfehler anzunehmen sind;

die übrigen q sind > 1, wie es sein muß. Im übrigen wird der intensitätsmindernde Effekt der Abkühlung ein wenig auch dadurch kompensiert, daß bei verkürzter Anode die zur fest eingestellten Blende gelangende Strahlung die Brennfläche unter einem größeren Winkel verläßt als bei höherer Temperatur; da die Strahlungsintensität mit dem Winkel zunimmt, wirkt dies dem Effekt entgegen.

2. Beim Übergang zu tieferer Temperatur könnte die Dichtung schlechter werden und Luft in die Röhre diffundieren. Dagegen spricht aber die Tatsache, daß beim Übergang auf tiefere Temperatur der Röhrenstrom eher stationär wird. Außerdem ist der Anteil des Ionenstromes bei den in Betracht kommenden Entladungsdrucken vernachlässigbar gering[1]).

Beim Übergang von niederer auf höhere Temperatur wurde, wenn auch nicht immer in gleichem Maße, ein Absinken des Röhrenstromes festgestellt, das, sollte letzterer konstant gehalten werden, ein Nachregulieren des Heizstromes erforderte. Dies wird erklärlich, wenn man annimmt, daß bei Erhöhung der Anodentemperatur ein auf der Anode vorhandener Gasfilm (O_2, H_2O) teilweise verdampft und die freiwerdenden Gase zum Teil an die Kathode gelangen, wo sie aufgenommen werden und die Emission herabsetzen[2]).

Diskussion. Eine Erklärung für den beobachteten Effekt scheint eine bei tieferer Temperatur erhöhte Rückdiffusion der Elektronen von der Anode zu sein; die rückdiffundierenden Elektronen kommen für die Erzeugung von Strahlung nicht in Frage, die Intensitätsausbeute sinkt. Nach Ham und White[3]) betragen die rückdiffundierenden Elektronen unter normalen Umständen ungefähr 25% der Gesamtmenge.

Die vorgeschlagene Erklärung wird natürlich noch durch Ermittlung der in einer bestimmten Richtung von der Anode bei verschiedenen Temperaturen reflektierten Elektronen zu kontrollieren sein.

Sollte sie sich als richtig herausstellen, so bedeutet das eine zunehmende Reflexion der Elektronen an dem mit abnehmender Temperatur starrer werdenden Kristallgitter, ein Effekt, der mit der Abnahme der Kompressibilität symbat läuft. Diese Vorstellung, auf die Leitungselektronen übertragen, würde bedeuten, daß letztere bei ihrer Bewegung als de Broglie-

---

[1]) S. Dushman, Hochvakuumtechnik, S. 150. Berlin, Jul. Springer, 1926. — [2]) K. H. Kingdon, Phys. Rev. **22**, 357, 1923; vgl. bei Dushman, S. 279. — [3]) W. R. Ham u. M. W. White, Phys. Rev. **27**, 111, 510, 1926; W. R. Ham, ebenda **29**, 908, 1927; M. W. White, ebenda **28**, 247, 1926.

Wellen in metallischen Leitern (Brillouin) bei abnehmender Temperatur weniger leicht Energie mit den Gitteratomen austauschen. Auf einen möglichen Zusammenhang mit der Erscheinung der Supraleitung sei hier nur hingewiesen.

Eine andere Erklärungsmöglichkeit — daß bei tieferer Temperatur in der adsorbierten Gashaut die Elektronen eine weiche Strahlung erzeugen, die unter unseren Versuchsbedingungen der Messung entgeht — glauben wir mit Rücksicht auf die vermutliche Geringfügigkeit eines solchen Effektes ablehnen zu können.

Wien, Röntgenabteilung des Instituts für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule, im September 1934.

Über das Kernmoment des Scandiums.

Von **Hans Kopfermann** in Berlin-Charlottenburg und
Ebbe Rasmussen in Kopenhagen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 21. September 1934.)

Aus der Hyperfeinstruktur zweier Sc I-Linien wurde das mechanische Moment des Scandiumkernes zu $I = {}^7/_2$ bestimmt. Das entsprechende magnetische Moment beträgt etwa 3,6 Kernmagnetonen.

Unsere Kenntnis der Kernmomente der leichten Elemente mit ungerader Kernladungszahl weist noch zwei Lücken auf: es fehlen bisher die Momente zwischen Lithium und Fluor und (bis auf das Mangan) die Momente zwischen Kalium und Kupfer. Wir haben es uns zur Aufgabe gemacht, die zweite dieser Lücken auszufüllen und berichten hier zunächst über das Scandium.

Das Spektrum des Sc I konnten wir in einer ungekühlten Hohlkathode mit genügender Intensität erzeugen und in üblicher Weise mit Hilfe eines Fabry-Perot-Etalons auf Hyperfeinstruktur untersuchen. Die im Sichtbaren gelegenen Sc I-Linien zeigen durchweg Andeutungen von Aufspaltungen, die jedoch wegen zu enger Lage der einzelnen Komponenten nur wie mehr oder weniger starke Linienverbreiterungen wirken und von unserem Spektralapparat nicht aufgelöst werden konnten. Nur die beiden roten Kombinationen $\lambda = 6305$ Å ($3d\,4s^2\,{}^2D_{5/2} - 3d\,4s\,4p\,{}^2D_{5/2}$) und $\lambda = 6210$ Å ($3d\,4s^2\,{}^2D_{3/2} - 3d\,4s\,4p\,{}^2D_{3/2}$) haben eine weite Struktur. Aus der Analyse dieser beiden Linien war es möglich, das mechanische Moment des Scandiumkernes zu bestimmen und sein magnetisches Moment abzuschätzen.

Die Photometerkurven der Hyperfeinstrukturen dieser beiden Übergänge — aufgenommen mit 10 mm Etalon — sind in Fig. 1 und 2 abgebildet. Bei $\lambda = 6305$ Å kann man ohne weiteres erkennen, daß mindestens fünf und wahrscheinlich sechs Komponenten vorhanden sind, deren Intervalle und Intensitäten darauf schließen lassen, daß praktisch nur einer der beiden Multipletterme, entweder der obere oder der untere — wahrscheinlich sechsfach — aufspaltet. Ein mechanisches Moment von $I \leqq {}^3/_2$ ist damit bereits ausgeschlossen. Die Entscheidung, welcher der beiden Terme die beobachtete Aufspaltung besitzt, ist in Ermangelung anderer auflösbarer Kombinationen mit diesen Zuständen experimentell nicht zu erbringen. Sie wird aber durch die Erfahrungen, die bisher bezüglich der Koppelung der Hüllenelektronen mit dem Kernmagneten gemacht worden sind, gegeben. Der untere Zustand des betrachteten Übergangs ist einer der beiden Grundzustände des Sc I, die der Elektronenkonfiguration $3d\,4s^2$ entsprechen.

Die Hyperfeinstrukturaufspaltung dieser beiden Terme, $^2D_{5/2}$ und $^2D_{3/2}$, ist, da die beiden 4 s-Elektronen sich kompensieren, allein durch die Wechselwirkung des 3 d-Elektrons mit dem Scandiumkernmagneten bedingt. Unter der Voraussetzung, daß dieser, wie bei allen bisher beobachteten Elementen mit ungerader Kernladungszahl positives magnetisches Moment besitzt, ist die Termordnung beider Terme normal. Aus der Lage der Komponenten von $\lambda = 6305$ Å (die stärkste liegt in Richtung wachsender

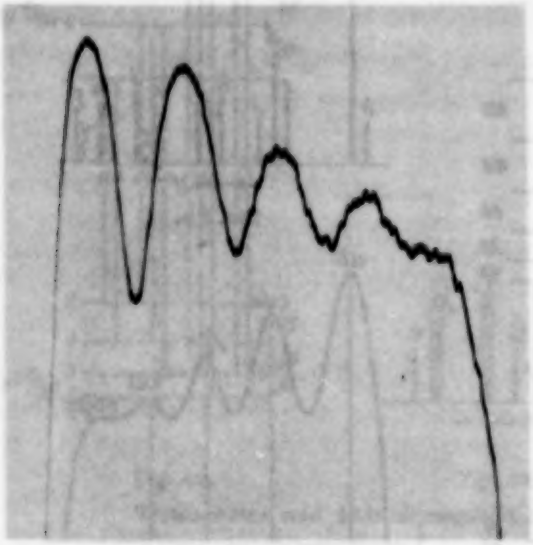


Fig. 1.
Photometerkurve der Linie $\lambda = 6305$ Å.

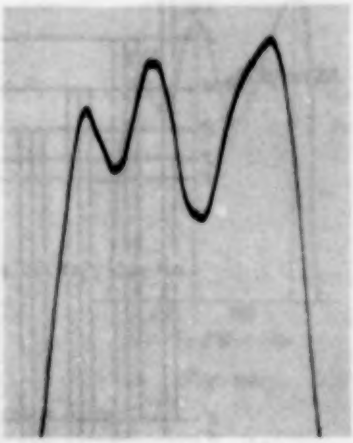


Fig. 2.
Photometerkurve der Linie $\lambda = 6210$ Å.

Wellenzahlen) folgt dann, daß der 3 d 4 s 4 p $^2D_{5/2}$-Term ebenfalls normale Ordnung besitzt, und daß seine Aufspaltung groß gegen die des 3 d 4 s^2 $^2D_{5/2}$-Terms ist, was sich in Einklang mit der Erfahrung befindet, daß ein nicht kompensiertes s-Elektron besonders große Hyperfeinstrukturaufspaltung erzeugt. Die Ausmessung ergab für die drei ersten Intervalle die Werte 0,108, 0,094 und 0,078 cm^{-1} und für die Gesamtbreite der Linie 0,368 cm^{-1}. Dem Intervallverhältnis der gemessenen Abstände würde ein mechanisches Moment von $I = {}^9/_2$ entsprechen, wenn man annimmt, daß der untere $^2D_{5/2}$-Term überhaupt nicht aufspaltet. Die Linienbreite, die man auf Grund dieses Wertes von I aus den ersten Intervallen extrapoliert, wird aber beträchtlich größer als die gemessene Gesamtbreite. Die Tatsache, daß die letzten beiden Intervalle verschmiert sind, sowie die Diskussion der Struktur der Linie $\lambda = 6210$ Å (siehe unten) zwingen zu der Annahme, daß der untere Zustand schwach aufspaltet. Setzt man die Gültigkeit der Intervallregel voraus, so läßt sich die Struktur von $\lambda = 6305$ Å zwanglos deuten,

wenn man dem mechanischen Moment des Scandiumkerns den Wert $I = {}^7/_2$ gibt. Fig. 3b und 3c zeigen die so gefundene Übereinstimmung mit dem beobachteten Strukturbild. In Fig. 3c sind, ebenso wie in Fig. 4c, überall da, wo die Komponenten zu nahe beieinander liegen, um aufgelöst werden zu können, die jeweiligen Schwerpunkte angegeben. Die Übereinstimmung

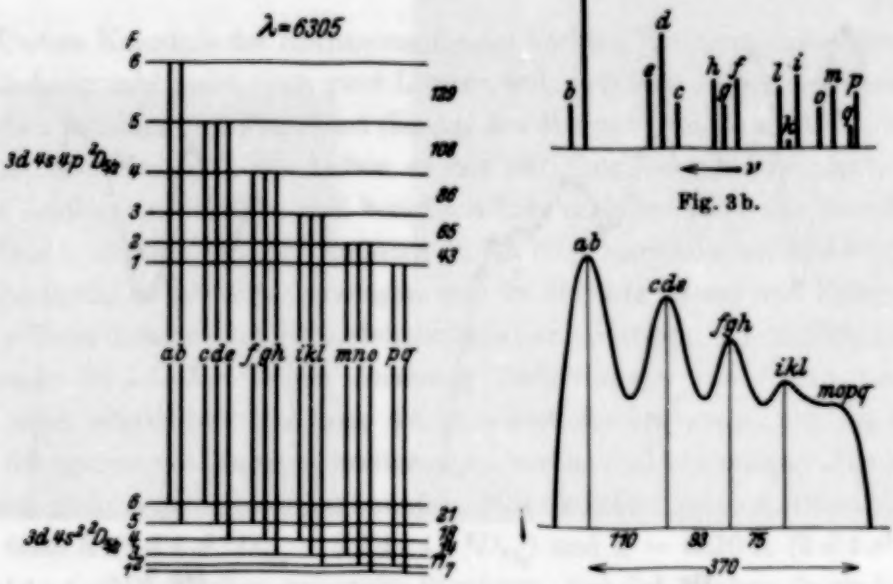


Fig. 3a. Fig. 3b. Fig. 3c.

Termschema und Aufspaltungsbild der Linie $\lambda = 6305$ Å.

der so gefundenen Abstände mit unseren Messungen liegt innerhalb der Meßfehler. Die sich ergebenden Termaufspaltungen sind in Tabelle 1 verzeichnet. Mit einem Wert von $I = {}^5/_2$ konnten wir die beobachtete Struktur der Linie nicht darstellen.

Die Linie $\lambda = 6210$ Å besteht aus drei Komponenten, von denen die stärkste eine Unsymmetrie nach kurzen Wellen hin zeigt. Die gemessenen Abstände sind: 0,134 und 0,081 cm^{-1}. Die Unsymmetrie in der stärksten Komponente deutet auf eine Nachbarkomponente mit einem Abstand

Tabelle 1. Termaufspaltungen aus der Analyse von $\lambda = 6305$ Å.

Term	Intervalle in cm^{-1}					Gesamtbreite	a-Faktor
$3d\,4s\,4p\ {}^2D_{5/2}$	0,129	0,108	0,086	0,065	0,043	0,431	$0{,}021_5$
$3d\,4s^2\ {}^2D_{5/2}$	0,021	0,018	0,014	0,011	0,007	0,071	$0{,}003_6$

von etwa 0,04 cm^{-1} hin. Die Intensitätsabnahme der Komponenten geht, im Gegensatz zu $\lambda = 6305$ Å, in Richtung wachsender ν. Wenn also bei der letzteren der obere Term normale Ordnung hatte, so ist der entsprechende Term bei $\lambda = 6210$ Å verkehrt. Die Unsymmetrie in der stärksten Komponente und die Tatsache, daß nicht vier, sondern nur drei Komponenten

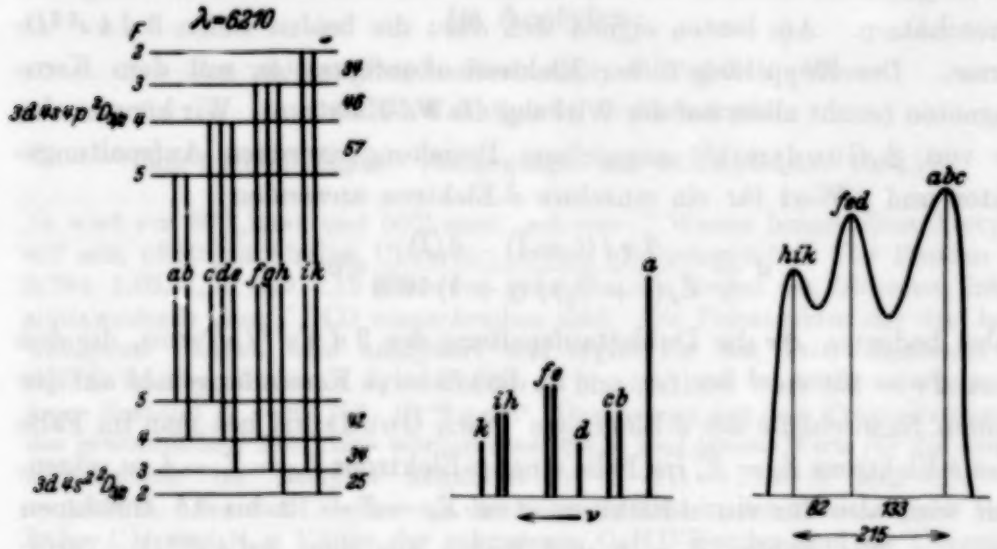


Fig. 4a. Fig. 4b. Fig. 4c.

Termschema und Aufspaltungsbild der Linie $\lambda = 6210$ Å.

beobachtet werden, zeigt deutlich, daß bei diesem Übergang auch der untere Zustand — und zwar relativ stark — aufspaltet. Fig. 4 gibt die Lage der einzelnen Komponenten dieser Linie wieder, die am besten mit den gemessenen Intervallen, den Breiten der einzelnen Komponenten und mit der Gesamtaufspaltung übereinstimmt. Dabei ist der Wert $I = {}^7/_2$ zugrunde gelegt. Die auf diese Weise ermittelten Termaufspaltungen sind in Tabelle 2 verzeichnet. Eine Unbestimmtheit bleibt bei dieser Analyse: Die Struktur der Linie ist dieselbe, wenn man die Werte der Intervallabstände von oberem und unterem Term vertauscht, wobei nur die Komponenten *e* und *f* bzw. *h* und *i* ihre Plätze vertauschen. Wir möchten aber doch glauben, daß die in Tabelle 2 angegebene Zuordnung der Aufspaltungen zu den

Tabelle 2. Termaufspaltungen aus der Analyse von $\lambda = 6210$ Å.

Term	Intervalle in cm^{-1}			Gesamtbreite	a-Faktor
$3d\,4s\,4p\ {}^2D_{3/2}$	0,057	0,046	0,034	0,137	$0{,}011_5$
$3d\,4s^2\ {}^2D_{3/2}$	0,042	0,034	0,025	0,101	$0{,}008_3$

Termen die richtige ist, da, wie unten gezeigt wird, der a-Faktor des $3d\,4s^2\,{}^2D_{3/2}$-Terms von Tabelle 2 zu demselben magnetischen Moment des Scandiumkerns führt wie der a-Faktor des $3d\,4s^2\,{}^2D_{3/2}$-Terms aus Tabelle 1.

Die so gewonnenen Termaufspaltungen können nun dazu dienen, das magnetische Moment des Scandiumkerns zu bestimmen oder wenigstens abzuschätzen. Am besten eignen sich dazu die beiden tiefen $3d\,4s^2\,{}^2D$-Terme. Die Koppelung dieser Elektronenkonfiguration mit dem Kernmagneten beruht allein auf der Wirkung des $3d$-Elektrons. Wir können also die von S. Goudsmit[1]) angegebene Beziehung zwischen Aufspaltungsfaktor und g-Wert für ein einzelnes d-Elektron anwenden:

$$a = \frac{\Delta\nu\, l(l+1)\quad g(I)}{Z_i\,(l+{}^1/_2)\,j\,(j+1)\,1838}\ \mathrm{cm}^{-1}.$$

Dabei bedeuten $\Delta\nu$ die Dublettaufspaltung des $3d\,4s^2\,{}^2D$-Terms, die den Wert $\Delta\nu = 168\ \mathrm{cm}^{-1}$ besitzt, und Z_i die effektive Kernladungszahl auf der inneren Bahnschleife des d-Elektrons. Nach Goudsmit hat man im Falle eines s-Elektrons $Z_i = Z$, im Falle eines p-Elektrons $Z_i = Z - 4$ zu setzen. Man wird also für ein d-Elektron etwa $Z_i = Z - 12$ bis 15 annehmen müssen. Wir wählen $Z_i \sim 8$ und finden aus dem $3d\,4s^2\,{}^2D_{5/2}$-Term: $g(I) \sim 1{,}1$ und in ausgezeichneter Übereinstimmung damit aus dem $3d\,4s^2\,{}^2D_{3/2}$-Term: $g(I) \sim 1{,}0$. Das zugehörige magnetische Moment wird dann:

$$\mu \sim 3{,}6 \text{ Kernmagnetonen}.$$

Die Unsicherheit dieses Wertes liegt wohl hauptsächlich in der Unsicherheit von Z_i.

Über die Hyperfeinstrukturen von Vanadium und Kobalt werden wir demnächst ausführlich berichten[2]).

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für theoretische Physik in Kopenhagen gemacht. Der eine von uns möchte auch an dieser Stelle Herrn Prof. N. Bohr für die Möglichkeit, wieder in seinem Institut arbeiten zu können, seinen Dank sagen.

[1]) S. Goudsmit, Phys. Rev. **43**, 636, 1933. — [2]) Eine vorläufige Mitteilung über die mechanischen Momente dieser Elemente erschien bereits in den Naturwissensch. **22**, 291, 418, 1934.

Rotationsschwingungsspektren im photographischen Ultrarot von Molekülen, die das Wasserstoffisotop der Masse 2 enthalten.

I. Das C_2HD-Spektrum und der C–C- und C–H-Abstand im Acetylen.

Von **G. Herzberg** in Darmstadt, **F. Patat** in Wien und **J. W. T. Spinks** in Saskatoon.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. September 1934.)

Es wird aus 93%igem und 50%igem „schweren" Wasser hergestelltes Acetylen auf sein photographisches Ultrarotspektrum hin untersucht. Vier Banden bei 0,784, 1,03, 1,09 und 1,19 μ werden gefunden, die wegen des fehlenden Intensitätswechsels dem C_2HD zuzuschreiben sind. Die Feinstruktur der drei langwelligeren Banden wird analysiert und ergibt für das *Trägheitsmoment des* C_2HD im Grundzustand $I_0 = 27{,}899 \cdot 10^{-40}$ g cm² und im völlig schwingungslosen Zustand $I_e = 27{,}753 \cdot 10^{-40}$ g cm². Daraus und aus dem Trägheitsmoment des gewöhnlichen Acetylens werden *zuverlässige und genaue Werte für die Einzelkernabstände im Acetylen* abgeleitet: r_e (C—H) = 1,058 Å und r_e (C—C) = 1,199 Å. Sie sind kleiner als die Kernabstände in den zweiatomigen Radikalen CH und C_2. Einige der gefundenen C_2HD-Banden sind als Übergänge zu deuten, die bei C_2H_2 wegen der Symmetrie des Moleküls nach den Dennisonschen Auswahlregeln verboten sind. Als angenäherte Werte für die drei Valenzschwingungen des C_2HD ergeben sich $\nu_1 = 1840$, $\nu_2 = 2570$ und $\nu_3 = 3330$ cm^{-1}, gegenüber $\nu_1 = 1974$, $\nu_2 = 3372$ und $\nu_3 = 3288$ cm^{-1} bei C_2H_2.

A. Einleitung.

Wie auf vielen anderen Gebieten verspricht die Benutzung des Wasserstoffisotops der Masse 2 auch bei der Erforschung der Molekülstruktur auf spektroskopischem Wege sehr wichtige Aufschlüsse zu geben, die zum Teil wesentlich über das bisher Erreichbare hinausgehen. Durch die Substitution von leichtem Wasserstoff in ein Molekül durch schweren und die Beobachtung des Isotopieeffektes im Spektrum ist es einmal möglich, den *reinen Einfluß der Masse*, insbesondere auf die Schwingungen, zu beobachten und dadurch bei mehratomigen Molekülen unter Umständen zu *eindeutigen Zuordnungen der beobachteten Frequenzen zu bestimmten Normalschwingungen* zu kommen. Außerdem ist es möglich, *neue Beziehungen für die verschiedenen Konstanten eines Moleküls* (Kernabstände, Bindungskräfte) zu erhalten, wodurch diese in gewissen Fällen erst vollständig bestimmt werden können.

Wir haben aus diesen Gründen die *Untersuchung des Rotationsschwingungsspektrums einer Reihe von Deuteriumverbindungen im photographischen*

Ultrarot begonnen und in zwei Fällen, *Acetylen und Wasser*, darüber schon in kurzen Mitteilungen berichtet[1]). Messungen an denselben „schweren" Molekülen im *weiten* Ultrarot sind zum Teil schon vorher, jedoch mit geringerer Dispersion, von Randall und Barker[2]), Bartholomé und Clusius[3]), Sleator und Barker[4]) ausgeführt worden.

Im folgenden bringen wir die genaue Auswertung und Diskussion unserer Aufnahmen des C_2HD-Spektrums. Seit Erscheinen unserer diesbezüglichen kurzen Notiz ist eine vorläufige Mitteilung von Bradley und Mc Kellar[5]) über denselben Gegenstand erschienen. Diese Autoren haben jedoch nur *eine* Bande photographiert. Wir haben insgesamt vier Banden bei 0,78, 1,03, 1,09 und 1,19 μ photographieren können, von denen die drei langwelligeren genügend intensiv für eine genaue Vermessung waren[6]).

B. Die Aufnahmen.

Die Aufnahmen erfolgten in derselben Weise wie bei der Untersuchung des C_2H_2-Spektrums, über das vor kurzem gerichtet wurde[7]). Der Absorptionsweg betrug 4 m. Um mit möglichst geringen Mengen schweren Acetylens auszukommen, mußten allerdings wesentlich engere Röhren als früher genommen werden, wodurch ein erheblicher Intensitätsverlust bedingt war. Daher konnte die langwelligste Bande bei 1,19 μ nicht auf gut durchbelichteten Aufnahmen erhalten werden. Die Messungen dieser Bande sind deshalb wesentlich ungenauer als die der beiden anderen Banden. Die Genauigkeit der letzteren ist wie in der früheren Arbeit $\pm$ 0,02 cm^{-1}.

Zuerst wurde eine Probe „schweren" Acetylens untersucht, die aus 93%igem schwerem Wasser hergestellt war. Als sich dann zeigte, daß trotz der hohen D-Konzentration keine C_2D_2-Banden, sondern nur C_2HD-Banden auftraten, wurde auch noch 50%iges schweres Wasser zur Herstellung einer neuen Menge schweren Acetylens benutzt, um eine möglichst große Konzentration von C_2HD zu haben. Dabei war allerdings von Nach-

---

[1]) G. Herzberg, F. Patat u. J. W. T. Spinks, Nature **133**, 951, 1934. G. Herzberg u. H. Verleger, Phys. ZS. **35**, 622, 1934. — [2]) H. M. Randall u. E. F. Barker, Phys. Rev. **45**, 124, 1934. — [3]) E. Bartholomé u. K. Clusius, Naturwissensch. **22**, 42, 1934. — [4]) W. W. Sleator u. E. F. Barker, Phys. Rev. **46**, 336, 1934. — [5]) C. A. Bradley u. A. Mc Kellar, Phys. Rev. **46**, 236, 341, 1934. — [6]) In der vorläufigen Mitteilung wurde die kurzwelligste Bande noch nicht angegeben. Es wurde jedoch außer den obigen drei langwelligen noch eine weitere bei 1,17 μ angegeben. Es hat sich gezeigt, daß diese Bande mit der Bande des gewöhnlichen C_2H_2 bei 1,175 μ identisch ist. — [7]) G. Herzberg u. J. W. T. Spinks, ZS. f. Phys. **91**, 386, 1934.

teil, daß dann die intensivste Bande des C_2HD von der entsprechenden C_2H_2-Bande teilweise überlagert wurde.

Die Aufnahmen erfolgten bei Drucken von $^1/_2$ bis 2 Atm. Bei den höheren Drucken waren die Linien wie beim gewöhnlichen C_2H_2 merklich verbreitert.

Es wurden von jeder Bande je zwei Aufnahmen je viermal durchgemessen, um möglichst genaue Werte für die Wellenzahlen zu erhalten.

C. Die Rotationsstruktur des C_2HD-Spektrums.

In Fig. 1 und 2 sind die beiden Banden bei 1,03 und 1,09 μ im Spektrogramm wiedergegeben, die erstere bei beiden benutzten D-Konzentrationen. Wie man sofort daraus ersieht, *fehlt* hier im Gegensatz zu den bekannten Banden des gewöhnlichen Acetylens *der Intensitätswechsel* vollkommen (vgl. besonders Fig. 1b), wodurch schon eindeutig erwiesen ist, daß es sich um C_2HD und nicht um C_2D_2 handelt.

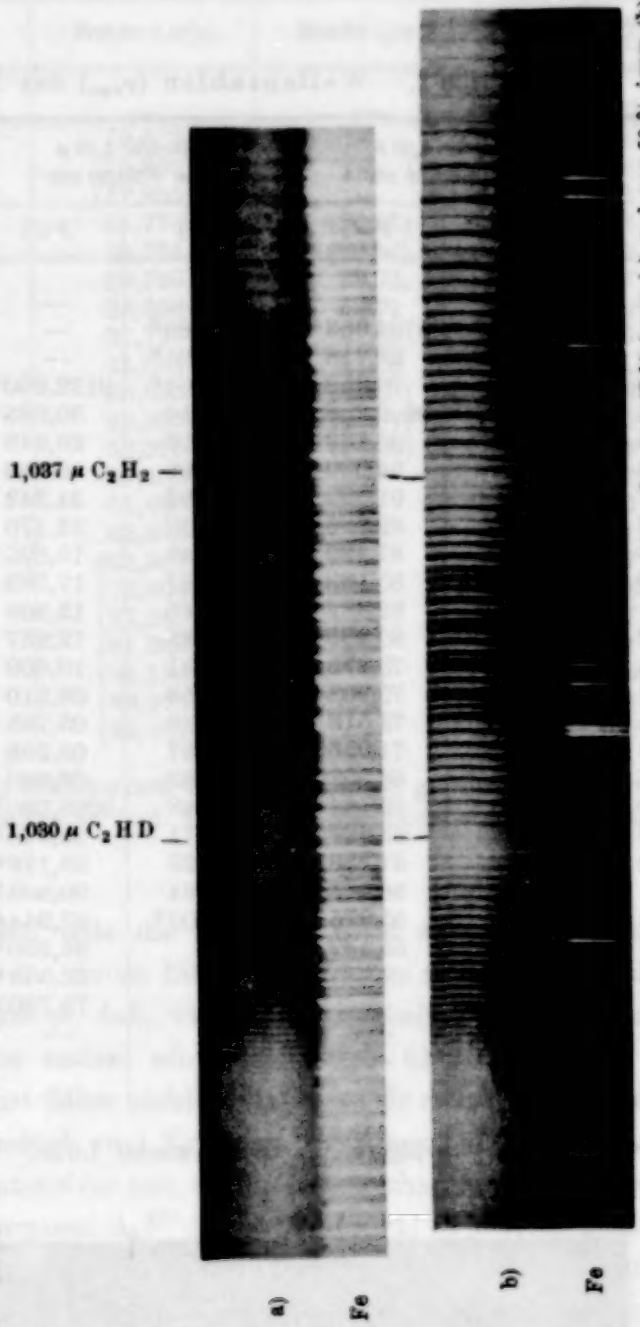


Fig. 1. C_2HD-Bande bei 1,03 μ mit C_2H_2-Bande bei 1,037 μ in Acetylen, das aus 95 % igem (a) und aus 50 % igem (b) schwerem Wasser hergestellt ist. [1. Ordnung, 3 m Gitter, 3 mal vergrößert[1].]

[1]) *Anmerkung bei der Korrektur.* Fig. 1a ist leider bei der Reproduktion wesentlich unschärfer geworden als Fig. 1b. Außerdem sind in Fig. 1a rechts von der Nullücke eine Reihe von „Linien" zu sehen, die auf dem Original nicht vorhanden sind und die leider den klaren Intensitätswechsel des *P*-Zweiges teilweise verdecken.

Tabelle 1 enthält die *Messungen* der drei Banden bei 1,03, 1,09 und 1,19 μ. Bei der 1,19 μ-Bande ist wegen der geringeren Genauigkeit der Messungen eine Dezimale weniger angegeben.

Tabelle 1. Wellenzahlen (ν_{vac}) der Bandenlinien.

J	Bande 1,03 μ $\nu_0 = 9706{,}36\ cm^{-1}$		Bande 1,09 μ $\nu_0 = 9138{,}90\ cm^{-1}$		Bande 1,19 μ $\nu_0 = 8409{,}4\ cm^{-1}$	
	$R(J)$	$P(J)$	$R(J)$	$P(J)$	$R(J)$	$P(J)$
0	9708,393°	—	—	—	—	—
1	10,273	9704,953°	9142,789°	—	—	—
2	12,094	02,218	44,521°	—	—	—
3	13,941	00,359	46,504°	9132,960°	—	8403,43°
4	15,821	9698,258	48,314	30,685°	8419,04°	01,41°
5	17,633	96,139	50,103	28,649	20,77°	8399,18°
6	19,426	94,030	51,896	26,540	22,47	97,11
7	21,151	91,889	53,593	24,342	24,20	94,93
8	22,852	89,686	55,310	22,170	25,91	92,74
9	24,553	87,429	56,946	19,895	27,66	90,48
10	26,196	85,189	58,587	17,583	29,37	88,26
11	27,829	82,932	60,146	15,305	30,99	86,08
12	29,433	80,589	61,735	12,957	32,57	83,73°
13	31,004	78,275	63,241	10,609	34,19	81,49°
14	32,530	75,903	64,758	08,210	35,64	79,07°
15	34,024	73,516	66,216	05,785	37,22	—
16	25,523	71,056	67,587	03,268	38,72	—
17	36,955	68,657	68,982	00,840	40,29	—
18	38,391	66,144	70,418	9098,280°	41,73	—
19	39,786	63,627	71,811	95,678°	43,03°	—
20	41,134	61,258 ü	73,098	93,178°	44,42°	—
21	42,475	58,465	74,264	90,508°	45,65°	—
22	43,792	55,975	75,500°	87,944°	—	—
23	45,063	53,187 ü	—	84,990°	—	—
24	46,293	—	—	82,348°	—	—
25	47,530	—	—	79,780°	—	—
26	48,695°	—	—	—	—	—
27	49,820°	—	—	—	—	—
28	51,011°	—	—	—	—	—

ü bedeutet überlagert, ° sehr schwache Linie.

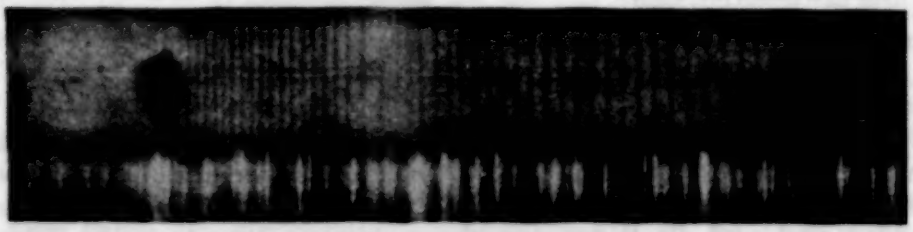


Fig. 2. C_2HD-Bande bei 1,09 μ in Acetylen, das aus 50 %igem, schweren Wasser hergestellt ist.

Tabelle 2. Kombinationsdifferenzen $\Delta_2 F''(J) = R(J-1) - P(J+1)$ für den Grundzustand des C_2HD.

J	Bande 1,03 μ	Bande 1,09 μ	Bande 1,19 μ	Mittel aus 1,03 μ und 1,09 μ
1	(6,175)	—	—	(6,175)
2	9,914	(9,829)	—	9,914
3	13,836	(13,836)	—	13,836
4	17,802	(17,855)	—	17,802
5	21,791	21,774	(21,93)	21,783
6	25,744	25,761	(25,84)	25,751
7	29,740	29,726	29,73	29,733
8	33,722	33,698	33,72	33,710
9	37,663	37,727	37,65	37,695
10	41,621	41,641	41,58	41,631
11	45,607	45,630	(45,64)	45,618
12	49,554	49,537	(49,51)	49,546
13	53,530	53,525	(53,50)	53,528
14	57,488	57,456	—	57,472
15	61,47!	61,490	—	61,482
16	65,367	65,376	—	65,371
17	69,377	(69,307)	—	69,377
18	74,328	(73,304)	—	73,328
19	(77,133)	(77,240)	—	(77,187)
20	81,321	(81,303)	—	81,321
21	85,159	(85,154)	—	85,159
22	(89,288)	(89,274)	—	(89,281)
23	—	(93,152)	—	(93,152)

Die eingeklammerten Differenzen sind aus Linien gebildet, die entweder überlagert oder sehr schwach sind (vgl. Tabelle 1). Sie sind bei der Mittelbildung nicht berücksichtigt.

In allen drei Banden tritt die *Nullücke* nicht sehr deutlich hervor (vgl. Fig. 1), sei es, daß die ersten Linien der Zweige zu schwach sind, um beobachtet zu werden, sei es, daß, wie bei der intensivsten Bande, an der Stelle der Nullücke eine andere schwache Bande überlagert ist[1]). Die *Numerierung der Zweige* ist daher nicht trivial. Um die richtige Numerierung zu erhalten, kann man jedoch zwei Kriterien benutzen: 1. Die ersten Linien des R-Zweiges müssen intensiver sein als die entsprechenden des P-Zweiges, 2. die Kombinationsdifferenzen $\Delta_2 F''(J) = R(J-1) - P(J+1)$ müssen bei richtiger Numerierung für alle drei Banden exakt übereinstimmen. Beide Kriterien führten zu der in Tabelle 1 angegebenen Numerierung. *Tabelle 2* enthält die damit erhaltenen *Kombinationsdifferenzen für den*

[1]) Auch beim gewöhnlichen C_2H_2 ist bei einigen Banden eine solche Überlagerung vorhanden, die jedoch dort wegen des Intensitätswechsels der Hauptbande das Auffinden der richtigen Numerierung nicht erschwert.

unteren Zustand. Sie stimmen für die beiden genau gemessenen Banden 1,03 und 1,09 μ durchweg (außer bei schwachen Linien) innerhalb $\pm 0{,}03$ cm^{-1} überein. Bei einer Verschiebung der Numerierung um eine Einheit in beiden Banden, derart, daß ν_0 kleiner wird[1]), zeigt sich ein, wenn auch sehr kleiner, so doch deutlicher Gang der Unterschiede zwischen den beiden Reihen von Kombinationsdifferenzen für die 1,03- und 1,09 μ-Bande, der bei der vorliegenden Numerierung nicht vorhanden ist[2]).

Zur genauen Berechnung der Rotationskonstanten B ist es notwendig, die *Rotationskonstante* D zu kennen, die den Einfluß der Zentrifugalkraft darstellt. Im vorliegenden Falle war es nicht möglich, diese wie früher bei C_2H_2 (l. c.) und HCN[3]) aus der Krümmung der Δ_2F''-Kurve zu ermitteln, da die Δ_2F''-Werte nicht bis zu genügend hohen J beobachtet sind[4]). Daher haben wir D abgeschätzt aus dem Wert $D = 1{,}83 \cdot 10^{-6}$ cm^{-1}, der für C_2H_2 erhalten wurde. Dies geschah auf folgende Weise: Für zweiatomige Moleküle ist nach Kratzer $D = 4B^3/\omega^2$. Diese Formel ist zwar, wie l. c. gezeigt, wegen des Vorhandenseins mehrerer Schwingungen auf lineare mehratomige Moleküle nicht direkt anwendbar. Man kann jedoch im vorliegenden Fall umgekehrt aus ihr mit Hilfe des beobachteten D und B bei C_2H_2 ein effektives ω berechnen, das bei C_2H_2 und C_2HD nicht sehr verschieden sein dürfte, da die C—C-Frequenz, die hauptsächlich für die Dehnung durch die Zentrifugalkraft maßgebend ist, in beiden Molekülen nahezu dieselbe ist. Mit diesem effektiven ω und einem angenäherten B für C_2HD erhält man als angenäherten D-Wert $D = 1{,}1 \cdot 10^{-6}$ cm^{-1}. Da es sich bei D nur um eine kleine Korrektionsgröße handelt, genügt diese Näherung zur genauen Bestimmung von B.

Mit dem obigen angenäherten D-Wert ergab sich in der üblichen Weise für B_0 aus den Kombinationsdifferenzen Δ_2F'' der Wert

$$B_0 = 0{,}99143 \text{ cm}^{-1}.$$

Bradley und Mc Kellar erhielten, offenbar auf Grund einer anderen Numerierung, den davon merklich verschiedenen Wert 1,0097 cm^{-1}. Auf Grund des oben Gesagten müssen wir unsere Numerierung und damit den obigen B-Wert für richtig halten[5]).

---

[1]) Dies ist anscheinend die von Bradley und Mc Kellar benutzte Numerierung. Da sie nur eine Bande beobachteten, hatten sie nicht die Möglichkeit der Kontrolle durch die Kombinationsdifferenzen. Vgl. Nachtrag bei der Korrektur. — [2]) Daß der Unterschied nicht sehr groß ist, liegt daran, daß die B'-Werte für die beiden Banden nur sehr wenig verschieden sind. — Eine Verschiebung der Numerierung um eine Einheit in der anderen Richtung ergibt eine Abweichung der Kombinationsdifferenzen voneinander vom gleichen Betrag, aber in entgegengesetzter Richtung. — [3]) G. Herzberg u. J. W. T. Spinks, Proc. Roy. Soc. London (A), im Erscheinen. — [4]) Bei der intensiven Bande sind außerdem einige der höheren Glieder des P-Zweiges durch die C_2H_2-Bande bei 1,037 μ überlagert und daher nicht so genau gemessen. — [5]) Vgl. auch den Nachtrag bei der Korrektur.

Die B-Werte für die oberen Zustände wurden wie bei C_2H_2 nicht aus den $\Delta_2 F'$-Werten, sondern aus $R(J) + P(J)$ bestimmt. Die erhaltenen Werte enthält *Tabelle 3*. Die relative Genauigkeit (etwa $\pm$ 0,00003) der Werte ist größer als die absolute (etwa $\pm$ 0,0001).

Tabelle 3. Rotationskonstanten des C_2HD. (Vergleich mit C_2H_2.)

Zustand	Bande	B (C_2HD)	a (C_2HD)	B (C_2H_2)	a (C_2H_2)
0	—	0,991 43	—	1,176 92	—
$\nu_1 + 2\nu_3$	1,19 μ	0,977 36	$a_1 = 0{,}004\,19$	—	$a_1 = 0{,}006\,17$
$\nu_2 + 2\nu_3$	1,09 μ	0,975 26	$a_2 = 0{,}006\,28$	—	$a_2 = 0{,}006\,47$
$3\nu_3$	1,03 μ	0,976 60	$a_3 = 0{,}004\,94$	1,158 55	$a_3 = 0{,}006\,13$

Aus B_0 ergibt sich das *Trägheitsmoment des* C_2HD *im Grundzustand* zu

$$I_0 = 27{,}899 \cdot 10^{-40}\ \text{g cm}^2,$$

während für C_2H_2 gefunden wurde

$$I_0 = 23{,}502 \cdot 10^{-40}\ \text{g cm}^2.$$

Die Abhängigkeit der Rotationskonstanten B bzw. des Trägheitsmoments von der Schwingung ist gegeben durch die Formel

$$B = B_e - \sum_{i=1,2,3} \alpha_i (v_i + {}^1/_2) - \sum_{i=4,5} \alpha_i (v_i + 1).$$

Aus den B-Werten für die verschiedenen Banden ergeben sich bei Annahme der weiter unten angegebenen Deutung der Schwingungsstruktur die in Tabelle 3 mit aufgeführten Werte für α_1, α_2 und α_3. Die entsprechenden Werte für C_2H_2 sind zum Vergleich ebenfalls angegeben.

Ein genauer Wert für B_e ließe sich nur angeben, wenn auch α_4 und α_5 bekannt wären. Leider liegen dafür bisher keine Daten vor. Man wird aber keinen großen Fehler machen, wenn man α_4 und α_5 dieselben Werte zuschreibt wie bei C_2H_2. Dann ergibt sich

$$B_e = 0{,}996\,64\ \text{cm}^{-1}.$$

Daraus folgt das Trägheitsmoment

$$I_e = 27{,}753 \cdot 10^{-40}\ \text{g cm}^2,$$

während sich für C_2H_2 ergab:

$$I_e = 23{,}365 \cdot 10^{-40}\ \text{g cm}^2.$$

Diese Werte sind wegen der Unsicherheit von α_4 und α_5 etwas weniger genau als B_0 und I_0 [etwa $\pm$ 0,015[1])].

[1]) Abgesehen von der Unsicherheit des Umrechnungsfaktors von B in I.

D. Die Kernabstände im Acetylen.

Aus dem Trägheitsmoment des C_2H_2 allein können die *Einzelkernabstände* C—H *und* C—C *im Acetylen* nicht ermittelt werden. Erst die hier erfolgte Bestimmung des Trägheitsmomentes von C_2HD bietet die Möglichkeit hierzu; denn die beiden Kernabstände r_{CH} und r_{CC}, von denen das Trägheitsmoment abhängt, haben in beiden Molekülen sehr nahe dieselben Werte und man hat infolgedessen *durch* $I(C_2H_2)$ *und* $I(C_2HD)$ *zwei Bestimmungsgleichungen für diese beiden Abstände.*

Daß die Kernabstände in der Gleichgewichtslage bei den beiden isotopen Molekülen praktisch identische Werte haben, folgt daraus, daß die potentielle Energie für die Kernbewegung mit großer Näherung nur durch die Elektronenbewegung bedingt ist, die bei einer Änderung der Kernmassen praktisch ungeändert bleibt. Bei dem Vergleich des AlD-Spektrums mit dem von AlH haben Holst und Hulthén[1]) einen Unterschied der Kernabstände von etwa 0,0006 Å gefunden, während nach Hardy, Barker und Dennison[2]) bei DCl und HCl dieser Unterschied unmeßbar klein ist. Kronig[3]) hat die Gründe für diese Unterschiede theoretisch genauer diskutiert. Danach ist für den vorliegenden Fall jedenfalls kein größerer Unterschied als bei AlD zu erwarten, wahrscheinlich ist er sogar kleiner. Selbst im ungünstigen Fall ist das aber innerhalb der Fehlergrenze der hier (siehe weiter unten) abgeleiteten Kernabstände.

Die Annahme gleicher Kernabstände bei C_2H_2 *und* C_2HD *gilt nur für das Minimum der potentiellen Energie*, d. h. für den nicht realisierten völlig schwingungslosen Zustand. Sie gilt dagegen wegen der Anharmonizität der Schwingungen und der damit verknüpften Abhängigkeit des Trägheitsmomentes von der Schwingung schon nicht mehr mit derselben Genauigkeit für den Grundzustand des Moleküls, in dem ja schon alle Schwingungen mit einem halben Quant angeregt sind. Wir rechnen daher im folgenden nicht mit den sehr genau bekannten I_0-Werten, sondern mit den etwas weniger genau ermittelten Trägheitsmomenten I_e.

I_e und I_e' seien die Trägheitsmomente, $M = 2\,m_C + 2\,m_H$ und $M_i = 2\,m_C + m_H + m_D$ die Gesamtmassen des gewöhnlichen und des isotopen Acetylens. Ferner sei a der Abstand des C-Kerns, b der Abstand des H-Kerns vom Mittelpunkt des Moleküls. Dann ist

$$I_e = 2\,m_C a^2 + 2\,m_H b^2. \qquad (1)$$

[1]) W. Holst u. E. Hulthén, Nature **133**, 496, 1934. — [2]) J. D. Hardy, E. F. Barker u. D. M. Dennison, Phys. Rev. **42**, 279, 1932. — [3]) R. de L. Kronig, Physica **1**, 617, 1934.

Die Verschiebung des Schwerpunktes im C_2HD vom Mittelpunkt zum D-Kern hin ist

$$d = \frac{m_D - m_H}{M'} b. \tag{2}$$

Nach dem Steinerschen Satz ist dann das Trägheitsmoment des C_2HD um eine durch den Schwerpunkt senkrecht zur Kernverbindungslinie gehende Achse

$$I_e' = 2 m_C a^2 + (m_H + m_D) b^2 - M' d^2. \tag{3}$$

Aus (1) und (3) können nun, wenn man (2) einsetzt, die Kernabstände a und b einzeln berechnet werden. Man erhält:

$$b^2 = \frac{M' (I_e' - I_e)}{M (m_D - m_H)}; \quad a^2 = \frac{I_e - 2 m_H b^2}{2 m_C}.$$

Mit den Massen $m_C = 12{,}0036$, $m_H = 1{,}007775$ und $m_D = 2{,}01363$[1]) und den obigen Werten für die Trägheitsmomente ergibt sich[2]):

$$a = 0{,}59965 \text{ Å}, \quad b = 1{,}65779 \text{ Å}.$$

Daraus folgt

$$\underline{r_e (C—H) = 1{,}058_1 \text{ Å}, \; r_e (C—C) = 1{,}199_3 \text{ Å}.}$$

Diese Werte dürften auf 1 bis $2^0/_{00}$ genau sein. Benutzt man nicht die Werte für den vollkommen schwingungslosen Zustand, sondern einfach die für den Grundzustand, so erhält man

$$r_0 (C—H) = 1{,}057 \text{ Å}, \; r_0 (C—C) = 1{,}204 \text{ Å}^3).$$

Diese Zahlen sind, obwohl die benutzten B_0-Werte genauer sind als die B_e-Werte, doch weniger genau als die r_e-Werte wegen des oben erwähnten systematischen Fehlers, der dadurch hineinkommt, daß sich schon bei der Nullpunktsschwingung die Anharmonizität bemerkbar macht. Andererseits sind aber die r_0-Werte gerade diejenigen, die mit anderen Beobachtungen (z. B. Elektronenbeugung) vergleichbar sind, während die r_e-Werte ja einem nicht realisierbaren Molekülzustand entsprechen. Immerhin ist natürlich

[1]) K. T. Bainbridge, Phys. Rev. **44**, 57, 1933. — [2]) Dabei wurde für den Umrechnungsfaktor von Astonschen Atomgewichtseinheiten in Gramm die Zahl $1{,}6487 \cdot 10^{-24}$ benutzt, bei der die Neubestimmung des Häufigkeitsverhältnisses der O-Isotope von Smythe (Phys. Rev. **45**, 299, 1934) berücksichtigt und für die Loschmidtsche Zahl der Wert $6{,}604 \cdot 10^{23}$ eingesetzt ist. — [3]) Die Abweichung dieser Werte von den in der vorläufigen Mitteilung angegebenen rührt davon her, daß damals ganzzahlige Atomgewichte benutzt wurden. Die Abweichung von den von Bradley und Mc Kellar angegebenen Werten rührt von ihrer anderen Numerierung der Linien der 1,03 μ-Bande her (siehe oben).

der Unterschied zwischen r_0 und r_e wie bei den zweiatomigen Molekülen sehr klein. Aus den Verhältnissen bei den zweiatomigen Molekülen kann man schließen, daß er nicht größer als 0,003 bis 0,005 Å sein kann.

Elektronenbeugungsuntersuchungen[1]) haben für den C—C-Abstand im Acetylen einen Wert von $1{,}22 \pm 0{,}08$ ergeben, der also mit dem obigen Wert vereinbar ist.

Die hier benutzte Methode der *Kernabstandsbestimmung im Acetylen* hat den großen Vorzug, daß sie außer der wohl begründeten Theorie der Rotationsschwingungsspektren linearer mehratomiger Moleküle *keine weiteren theoretischen Voraussetzungen* benutzen muß, also sehr zuverlässige und außerdem auch sehr genaue Werte liefert[2]).

In Tabelle 4 sind die neu gefundenen Werte für r_e (C—H) und r_e (C—C), denen in den freien Radikalen CH und C_2, die ja schon seit langem genau bekannt sind, gegenübergestellt. Außerdem ist unter der Annahme, daß im HCN der C—H-Abstand derselbe ist wie in C_2H_2, auch der C—N-Abstand in diesem Molekül noch ausgerechnet und mit dem im freien CN verglichen[3]). Wie man sieht, sind die *Abstände in den freien Radikalen durchweg größer als im abgesättigten Molekül*, was auch recht plausibel ist. Durch Untersuchung von DCN hoffen wir die Frage entscheiden zu können, wie weit die Annahme gleichen CH-Abstandes in C_2H_2 und HCN berechtigt ist.

Tabelle 4. Kernabstände im C_2H_2 und HCN, verglichen mit denen in den zweiatomigen Radikalen.

	In C_2H_2, HCN	Im Radikal
r_e (C—C)	1,199 Å	1,308 Å
r_e (C—H)	1,058	1,132 (r_0)
r_e (C—N)	1,149	1,169

E. Schwingungsstruktur des C_2HD-Spektrums.

An der Schwingungsstruktur des C_2HD-Spektrums ist besonders interessant, daß hier *wegen der geringeren Symmetrie des Moleküls Kombinations- und Oberschwingungen auftreten* können und tatsächlich auch beobachtet sind, *die bei C_2H_2 aus Symmetriegründen* (Dennisonsche Auswahlregeln) *verboten sind.*

---

[1]) R. Wierl, Ann. d. Phys. **13**, 453, 1932. — [2]) Voraussetzung ist natürlich eine einwandfreie Analyse. Vgl. hierzu den Nachtrag bei der Korrektur. — [3]) Es wurde dazu der Wert I_e (HCN) $= 18{,}579 \cdot 10^{-40}$ g cm² verwendet, der sich nach G. Herzberg und J. W. T. Spinks [Proc. Roy. Soc. London (A), im Erscheinen] ergibt, wenn man für HCN $\alpha_2 = 0$ setzt.

Die *Nullinien der beobachteten Banden* sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Außer den drei Banden, deren Feinstruktur gemessen werden konnte, wurde noch eine sehr schwache Bande bei 12750 cm^{-1} beobachtet, von der jedoch nur die ungefähre Lage angegeben werden kann.

Tabelle 5. Einordnung der C_2HD-Banden.

Wellenlänge	Wellenzahl der Nullinie	Einordnung[1])	Entsprechende C_2H_2-Bande
1,19 μ	8409,4 cm^{-1}	$\nu_1 + 2\nu_3$	—
1,09 μ	9138,90	$\nu_2 + 2\nu_3$	—
1,03 μ	9706,36	$3\nu_3$	9639,82 cm^{-1}
0,784 μ	12750	$4\nu_3$	—

Die intensivste C_2HD-Bande liegt in unmittelbarer Nähe der intensivsten C_2H_2-Bande. Es kann kaum einem Zweifel unterliegen, daß diese beiden Banden sich entsprechen. Wäre das nämlich nicht der Fall, so müßte die der C_2HD-Bande entsprechende C_2H_2-Bande kurzwelliger liegen. In diesem kurzwelligeren Gebiet liegt aber keine C_2H_2-Bande von gleicher oder größerer Intensität wie die der C_2HD-Bande. Aus der damit erwiesenen Zuordnung der beiden Banden zueinander folgt sofort, daß an dieser Oberschwingung nur *eine* Normalschwingung des C_2H_2 bzw. C_2HD beteiligt sein kann; denn es können unmöglich *beide* C—H-Schwingungen des C_2H_2 bei der Substitution eines D für H nahezu ungeändert bleiben. Die Beteiligung der C—C-Schwingung, die zwar sicher nahezu ungeändert bleibt, kommt nach der Analyse des C_2H_2-Spektrums (l. c.) nicht in Betracht. *Die* 1,03 μ*-Bande ist daher als* $3\nu_3$ *zu deuten*[2]).

Die drei übrigen Banden sind in Tabelle 5 sämtlich als *Kombinationen* eingeordnet, *die bei* C_2H_2 *verboten sind* (Beteiligung von $2\nu_3$ bzw. $4\nu_3$). Bei den Banden 1,09 und 0,784 μ ist eine andere Einordnung unmöglich. Die Bande bei 1,19 μ könnte jedoch auch als Analogon der C_2H_2-Bande bei 1,016 μ, d. h. als $2\nu_2 + \nu_3$ gedeutet werden. Mit dieser Einordnung ist jedoch der B'-Wert für die 1,19 μ-Bande gar nicht vereinbar. Deshalb haben wir die Einordnung als $\nu_1 + 2\nu_3$ vorgezogen. Die schwache Bande bei 0,784 μ, die wir als $4\nu_3$ deuten, kann nicht etwa das Analogon der in

[1]) Nomenklatur nach D. M. Dennison, Rev. Mod. Phys. **3**, 280, 1931. — [2]) Diese Tatsache wurde schon bei der Schwingungsanalyse des C_2H_2-Spektrums von Herzberg und Spinks (l. c.) benutzt. Es ist dies ein Fall, der zeigt, wie die Untersuchung des Isotopieeffektes zu eindeutigen Zuordnungen der beobachteten Banden zu bestimmten Normalschwingungen führen kann (vgl. S. 87).

unmittelbarer Nähe liegenden C_2H_2-Bande bei 0,789 μ sein, denn bei letzterer sind sicher *beide* C—H-Schwingungen beteiligt[1]). Ihr Analogon kann also nicht kurzwelliger liegen. Warum wir dieses Analogon zur 0,789-C_2H_2-Bande nicht gefunden haben, vermögen wir nicht zu erklären. Es ist jedoch nicht ganz ausgeschlossen, daß sie durch die H_2O-Bande bei 8200 Å, die immer als Verunreinigung auftrat, überlagert wird, und daher nicht identifiziert werden konnte. Auf jeden Fall muß sie aber wesentlich schwächer sein.

In ähnlicher Weise wie hier bei C_2HD sind inzwischen auch bei HDO Banden gefunden worden[2]), deren Analoga bei H_2O aus Symmetriegründen verboten sind.

Aus der Lage der Banden $3\,\nu_3$ und $4\,\nu_3$ erhält man als angenäherten Wert für die Grundschwingung $\nu_3 = 3330\ cm^{-1}$, gegenüber $3288\ cm^{-1}$ bei C_2H_2. Ohne Berücksichtigung von Kopplungsgliedern, für deren Bestimmung die vorliegenden Daten nicht ausreichen, erhält man außerdem $\nu_2 = 2570\ cm^{-1}$ und $\nu_1 = 1840\ cm^{-1}$. Von Barker[3]) ist eine Ultrarotbande bei $2585\ cm^{-1}$ gefunden worden, die offenbar mit ν_2 zu identifizieren ist. Für eine genauere Berechnung der Schwingungskonstanten des C_2HD und eine Diskussion des Isotopieeffektes müssen erst genauere Messungen der Grundschwingungen und weitere Messungen bei größerer Schichtdicke im photographischen Ultrarot abgewartet werden.

Die Tatsache, daß die eine CH-Schwingung annähernd dieselbe Größe behält, während die andere sehr stark abnimmt, wenn man im C_2H_2 ein H durch D ersetzt, wird in ganz analoger Weise auch bei H_2O bzw. HDO beobachtet.

Die Intensität der C_2HD-Banden ist durchweg etwas geringer als die entsprechender C_2H_2-Banden, soweit solche überhaupt vorhanden sind. Das ist durch die geringere Amplitude der Schwingungen des isotopen Moleküls ohne weiteres verständlich. Es ist zu erwarten, daß dieser Effekt in verstärktem Maße bei C_2D_2 auftritt. Dadurch ist es zu erklären, daß es trotz Verwendung von hochprozentigem, schwerem Wasser zur Acetylenherstellung weder uns noch Bradley und Mc Kellar gelungen ist, C_2D_2-Banden zu finden. Wir hoffen jedoch, die Versuche in dieser Richtung binnen kurzem mit größeren Mengen und größerer Schichtdicke wieder aufnehmen zu können. Dadurch wird es möglich sein, eine nochmalige Kontrolle der oben abgeleiteten Kernabstände zu erhalten und

[1]) G. Herzberg u. J. W. T. Spinks, l. c. — [2]) G. Herzberg u. H. Verleger, l. c. — [3]) Freundliche private Mitteilung.

außerdem weiteres Material für eine genaue Berechnung der Bindungskonstanten und Potentialverhältnisse beim Acetylen beizubringen.

Nachtrag bei der Korrektur. Herr Dr. Bradley war so liebenswürdig, uns die Korrektur seiner ausführlichen Arbeit mit Mc Kellar über das C_2HD-Spektrum zu senden und außerdem die Frage der Numerierung der Zweige (siehe oben) brieflich nochmals ausführlich zu diskutieren. Danach ist die obige Annahme, daß Bradley und Mc Kellar eine um 1 verschobene Numerierung benutzen und zwar so, daß ν_0 kleiner wird, tatsächlich richtig. Sie halten auch jetzt noch an dieser Numerierung fest. Sie sind zu dieser Numerierung gekommen, weil sie in der 1,03 μ-Bande, die sie allein untersuchen konnten, an der Stelle, wo wir $P(1)$ annehmen, eine Lücke finden und daher dorthin die Nullücke legen. Auf unseren Aufnahmen ist an *dieser* Stelle eine ebenso intensive Linie vorhanden wie an der Stelle, wo *wir* die Nullücke annehmen. Die Tatsache, daß von uns keine Nullücke beobachtet wird, rührt, wie oben erwähnt, her von der Überlagerung mit einer anderen Bande ähnlich wie bei C_2H_2 (l. c.). Es sind auch noch einige andere Linien dieser überlagernden Bande auf unseren Spektrogrammen deutlich zu erkennen. Ein nochmaliger sorgfältiger Vergleich der Intensitäten der Zweige nach den beiden Numerierungen hat ergeben, daß auf Grund der Intensität allein zwar eine eindeutige Entscheidung eben wegen der genannten Überlagerung nicht möglich ist, daß aber doch die Intensitätsverteilung auf unseren Aufnahmen mehr für unsere Numerierung spricht. Nach den theoretischen Intensitätsformeln sollte nämlich $R(1)$ etwas mehr als doppelt so intensiv sein wie $P(1)$. Tatsächlich ist nach unserer Numerierung $R(1)$ erheblich stärker als $P(1)$, während nach der Bradley-Mc Kellarschen Numerierung $R(1)$ etwas schwächer als $P(1)$ ist. Entsprechendes gilt für die folgenden Glieder. Wenn man nun zu diesen Argumenten noch die sehr gute Übereinstimmung der Kombinationsdifferenzen hinzunimmt, die nach der Bradley-Mc Kellarschen Numerierung nicht mehr vorhanden ist, so möchten wir doch unsere Numerierung für die weitaus wahrscheinlichste halten. Die Bradley-Mc Kellarsche Numerierung wäre nur möglich, wenn man einen systematischen kleinen Fehler in unseren Kombinationsdifferenzen annimmt, was jedoch besonders wegen des in Anm. 2 auf S. 92 erwähnten Umstandes sehr unwahrscheinlich ist.

Für die liebenswürdige Überlassung ihrer neuen Infrarotplatten sind wir der „Agfa" (Filmfabrik Wolfen) zu großem Dank verpflichtet. Ferner danken wir der Helmholtz-Gesellschaft und der Ernst-Ludwig-Hochschul-Gesellschaft Darmstadt für die Bewilligung von Mitteln. Schließlich möchten wir den Herren Prof. Dr. H. Mark und Prof. Dr. H. Rau für die Bereitstellung der Mittel ihrer Institute und ihr freundliches Interesse aufrichtig danken.

Darmstadt, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.
Wien, I. Chemisches Institut der Universität. September 1934.

Versuche über He-Fluoreszenz und Stoß zweiter Art von angeregten He-Atomen.

Von **W. Maurer** und **R. Wolf** in Darmstadt.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 5. September 1934.)

In einer He-Atmosphäre wird durch Elektronenstoß die ultraviolette He-Serie ($n\,^1P_1 - 1\,^1S_0$) erzeugt und die durch ihre Absorption hervorgerufene Fluoreszenzstrahlung beobachtet. Letztere sollte nur die ^{1}HS. enthalten, diese tritt tatsächlich stark auf, außerdem aber auch andere, insbesondere Triplettlinien. Der experimentelle Beweis für das Vorhandensein von Fluoreszenz wird erbracht. Das Auftreten der Triplettlinien wird durch Stoß zweiter Art erklärt nach dem Schema:

$$\mathrm{He}\,(3\,^1P_1) + \mathrm{He}^0\,(1\,^1S_0) \rightarrow \mathrm{He}\,(1\,^1S_0) + \mathrm{He}\,(3\,^3P).$$

Wie zu erwarten, nimmt die Ausbeute dieser Stöße zweiter Art mit dem Drucke ab. Ähnliche Versuche von Lees und Skinner und Maxwell werden diskutiert. Die Deutung von Maxwell wird widerlegt und diejenige von Lees und Skinner bestätigt.

Abschnitt 1.

Literaturbesprechung. Von verschiedener Seite sind Fluoreszenzerscheinungen bei He beschrieben worden. Beim Durchgang einer schwachen Glimmentladung durch He beobachtete Paschen[1]) eine sehr starke Absorption der He-Linien $\lambda = 20582$ ($2\,^1P_1 - 2\,^1S_0$) und $\lambda = 10830$ ($2\,^3P - 2\,^3S_1$) und zeigte, daß $\lambda = 10830$ vom absorbierenden Gas vollständig reemittiert wird. Wir wissen heute, daß $\lambda = 10830$ eine echte Resonanzlinie ist, dagegen $\lambda = 20582$ nicht (siehe hierzu das He-Termschema Fig. 2). Mc Curdy[2]) beobachtete Ähnliches für die zweiten Glieder der beiden Hauptserien. Er fand starke Absorption für $\lambda = 5016$ ($3\,^1P_1 - 2\,^1S_0$) und für $\lambda = 3888$ ($3\,^3P - 2\,^3S_1$). In Fluoreszenz trat nur $\lambda = 3888$ auf. Auch Glieder der ^{1}1 NS. und ^{3}1 NS. zeigten geringe Absorption. Alle diese Versuche beziehen sich auf Absorption in angeregtem He.

Lees und Skinner[3]) haben bei Versuchen über Anregungsfunktionen von He-Linien gefunden, daß auch aus der Umgebung eines Elektronenstrahls in He Licht ausgesandt wird. Sie deuten ihre Ergebnisse folgendermaßen. Im Strahl wird durch Elektronenstoß die ultraviolette Serie $n\,^1P_1 - 1\,^1S_0$ angeregt. Durch Absorption dieser Serie in der Umgebung des Strahls entstehen ^1P-Terme und hieraus durch Stoß zweiter Art ^1D-,

[1]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **45**, 625, 1914. — [2]) W. H. Mc Curdy, Phil. Mag. **2**, 529, 1926. — [3]) Lees u. Skinner, Proc. Roy. Soc. London (A) **137**, 173, 186, 1932.

^3P- und ^3D-Terme. Gleichzeitig mit Lees und Skinner sind von Maxwell[1]) dieselben Versuche angestellt, aber anders gedeutet worden. Maxwell glaubt, daß in der Umgebung des Elektronenstrahls eine große Konzentration von $2\,^1S_0$-, $2\,^1P_1$-, $2\,^3S_1$- und $2\,^3P$-Termen vorhanden ist. Es soll dann z. B. die Linie $\lambda = 5016$ von einem $2\,^1S_0$-He-Atom absorbiert und wieder ausgestrahlt werden.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche stimmen im Prinzip mit denen von Lees und Skinner und Maxwell überein und bestätigen die Deutung von Lees und Skinner.

Abschnitt II.

1. Versuchsanordnung, Gaskreislauf, Schaltung. Die Versuchsanordnung zeigt Fig. 1. K ist eine von einem Metallzylinder umgebene

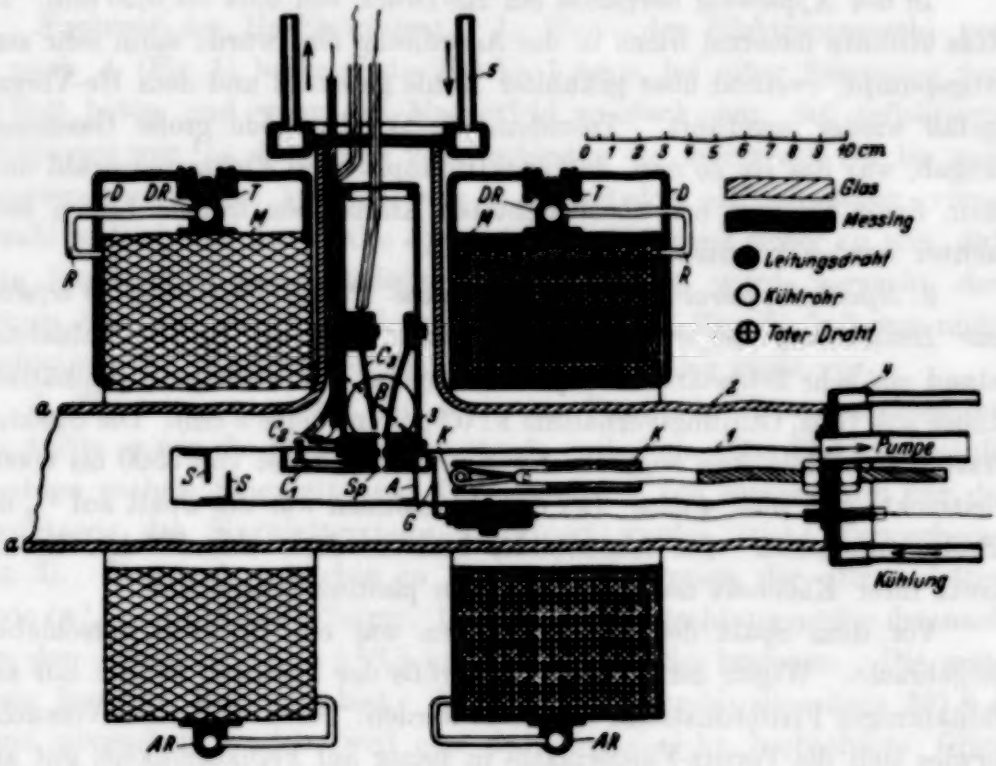


Fig. 1. Versuchsanordnung.

Oxydkathode, nach links folgt als Anode eine isolierte Metallplatte mit dem Spalt G ($2 \times 10\,\text{mm}^2$). Zwischen ihm und dem Spalt A konnte eine Nachbeschleunigung stattfinden. Vom Elektronenstrahl angeregtes Licht konnte durch die drei Spalte Sp ($1 \times 10\,\text{mm}^2$) in den

[1]) Louis R. Maxwell, Journ. Frankl. Inst. **214**, 533, 1932.

Beobachtungsraum B gelangen. Die Beobachtung erfolgte senkrecht zur Zeichenebene am Ort des eingezeichneten Kreises. Vor B waren Blenden und hinter B eine Lichtfalle nach Wood angebracht. Die in Fig. 1 zwischen den Spalten Sp eingezeichneten Kondensatoren waren immer geerdet. Mit einem Thermoelement wurde die Gastemperatur im Raume B gemessen. Die eingezeichneten Magnetspulen erzeugten ein Feld von ungefähr 1000 Gauß in Richtung des Elektronenstrahls. Es wurde damit eine starke Konzentration des Strahls erreicht. Am Gas oder Metallteilen reflektierte Elektronen wurden vom Magnetfeld nach 0,3 mm Weg zurückgeworfen. Auf den in Fig. 1 eingezeichneten Kondensator C_3 wird in Abschnitt IV eingegangen werden. Als einzige Spannung lag an der Apparatur die Beschleunigungsspannung zwischen K und G und A von durchschnittlich 50 Volt. Der Emissionsstrom betrug 0,6 bis 1,5 Amp.

In der Apparatur herrschte ein He-Druck von 0,04 bis 0,20 mm. Das Gas strömte dauernd frisch in die Anordnung ein, wurde dann sehr stark abgepumpt, zweimal über gekühlter Kohle gereinigt und dem He-Vorratsgefäß wieder zugeführt. Trotzdem die Oxydkathode große Gasmengen abgab, war das He so rein, daß spektroskopisch im Elektronenstrahl unter dem Spalt Sp nur bei überbelichteten Aufnahmen fremde Linien beobachtet werden konnten.

2. Spektralapparat und photographische Platte, Photometer, Verfahren zur Bestimmung der Intensitätsverhältnisse. Für die Spektralaufnahmen stand ein sehr lichtstarker Einprismenapparat zur Verfügung (asphärische Linse aus Glas, Öffnungsverhältnis 1 : 0,9, Brennweite 3 cm). Die Spektren hatten eine Höhe von ungefähr 1 mm und das Gebiet von 3500 bis 6000 Å erstreckte sich über 4 mm. Bei den Aufnahmen war der Spalt auf $^1/_2$ mm Breite eingestellt. Die Linienbilder bildeten dann eine Fläche, die sich trotz ihrer Kleinheit noch relativ genau photometrieren ließ.

Vor dem Spalt des Spektrographen war ein Graukeil verschiebbar angebracht. Wegen der geringen Bildgröße der Spektren konnte nur sehr feinkörniges Plattenmaterial verwandt werden. Nach vielfachen Versuchen erwies sich die Perutz-Fliegerplatte in bezug auf Feinkörnigkeit, gut ausgeglichene Empfindlichkeit und große Allgemeinempfindlichkeit als geeignet. Entwickelt wurde unter stets gleichen Bedingungen mit Metol-Hydrochinon. Zum Photometrieren wurde ein im hiesigen Institut gebautes, automatisch registrierendes Photometer nach Koch-Goos benutzt.

Das photographisch-photometrische Verfahren, welches gewöhnlich zur Bestimmung von Intensitätsverhältnissen verwandt wird, mußte im vorliegenden Falle abgeändert werden. Es wurde folgendermaßen ver-

fahren: Von dem Licht, dessen Intensitätsverteilung ermittelt werden sollte, wurden bei zehn verschiedenen Stellungen des Graukeils Aufnahmen gemacht (siehe Fig. 3a, b). Die Schwächung jeder Linie von Aufnahme zu Aufnahme betrug 1 : 1,5. In Fig. 3c sind z. B. für $\lambda = 5016$ die Photometerausschläge bei den Graukeilstellungen 4,1, 5,2, 6,3, 7,4 und 8,5 cm aufgetragen. Durch Interpolation findet man, daß bei Graukeilstellung 6,5 für $\lambda = 5016$ sich der Ausschlag 50 ergeben hätte. Nach dem gleichen Verfahren ergibt sich für $\lambda = 3964$ der Wert 4,6 cm. Mit Hilfe der Keilkonstanten $k = 0{,}188$ rechnet man das Intensitätsverhältnis 2,3 : 1 aus.

Die relative spektrale Empfindlichkeit des benutzten Apparates + Perutz-Fliegerplatte war dabei noch nicht berücksichtigt. Sie wurde mit Hilfe einer geeichten Wolframlampe bestimmt.

Abschnitt III.

Nachweis der He-*Fluoreszenz.* 1. Wenn der Elektronenstrahl von K nach A (Fig. 1) herkam, die Stärke 1 Amp. bei einer Spannung von 50 Volt hatte, und wenn das Magnetfeld so stark war, daß reflektierte Elektronen nur $^1/_{50}$ des Weges vom untersten der drei Spalte Sp bis zum obersten zurücklegen konnten, war in B trotzdem ein schwacher grüner Strahl in Richtung der Spalte Sp zu sehen. Um ganz sicher zu sein, daß kein Stoßleuchten von geladenen Teilchen vorlag, wurde versucht, den grünen Strahl in einem Kondensator abzulenken. Ein Einfluß war nicht nachzuweisen. Stoßleuchten materieller Teilchen lag nicht vor.

2. Wenn man annimmt, daß der grüne Strahl He-Fluoreszenzleuchten ist, dürfte er nur die Singulett-Hauptserie enthalten. Das Elektronenstoßleuchten enthält Singulett- und Triplettlinien. Von diesen kann nur die Hauptserie des Singulettsystems absorbiert werden (siehe Termschema Fig. 2). Demnach entstehen in B durch Absorption der ultravioletten Serie $(n\,^1P_1 - 1\,^1S_0)\,^1P_1$-Terme. Die Fluoreszenzstrahlung müßte demnach aus den Serien $(n\,^1P_1 - 1\,^1S_0)$ und $(n\,^1P_1 - 2\,^1S_0)$ bestehen. Die erste Serie liegt im Vakuumgebiet. Von der Interkombinationslinie 591,6 Å kann abgesehen werden, weil erst das zweite nicht beobachtete Glied $3\,^3P - 1\,^1S_0$ diese Betrachtungen ändern würde.

3. Eine Reihe von Spektralaufnahmen des Leuchtens im Raume B, welches von jetzt an mit He-Fl. bezeichnet werden soll, zeigt Fig. 3a. Fig. 3b enthält Elektronenstoßaufnahmen. Die Spektren in Fig. 3a und 3b sind völlig verschieden. Die in Fig. 3a vorhandenen stärksten Linien sind $\lambda = 5016$ $(2\,^1S_0 - 3\,^1P_1)$ und $\lambda = 3964$ $(2\,^1S_0 - 4\,^1P_1)$; beide gehören zur ^{1}HS. Das erste ultrarote Glied 20582 kam nicht zur Beobachtung

und die auf $\lambda = 3964$ folgende vierte Linie $\lambda = 3613$ wird vom Glasspektrograph bereits stark absorbiert. Außer diesen Gliedern der ^{1}HS. sind auch andere Singulett- und Triplettlinien vorhanden. Ihre Intensität ist

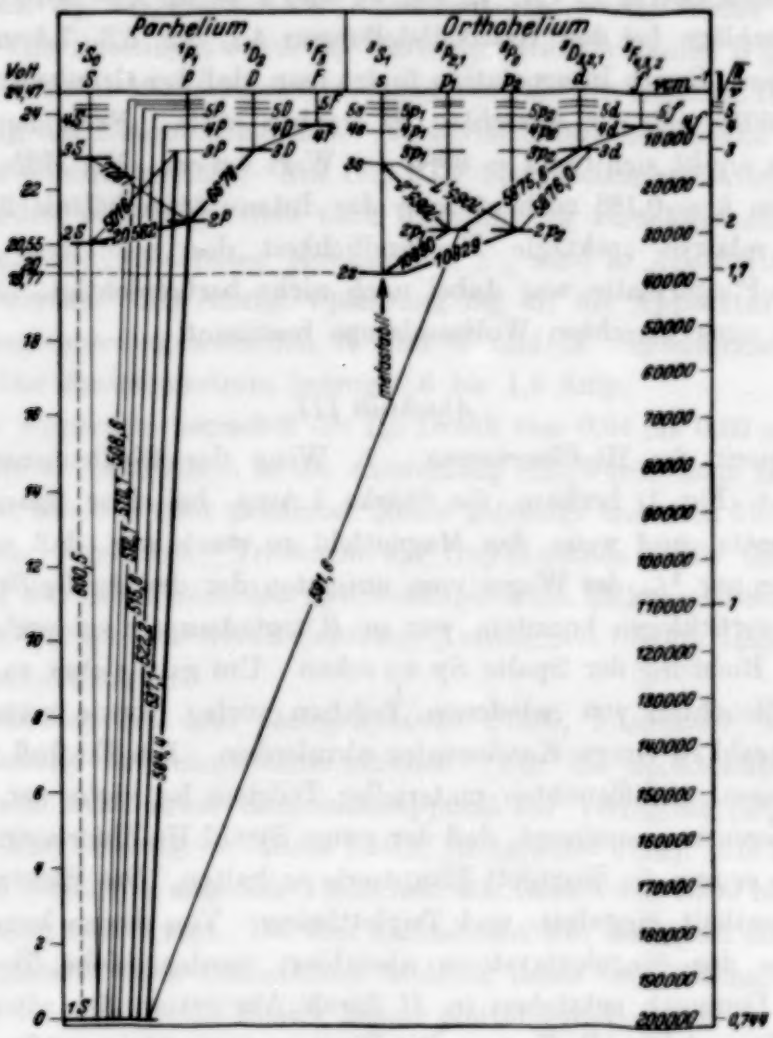


Fig. 2. He-Termschema (s. Grotrian, Graph. Darstellung von Spektren von Atomen und Ionen mit ein, zwei und drei Valenzelektronen, Verlag Jul. Springer).

aber viel schwächer. In diesem Abschnitt (siehe Versuch mit der Quarzplatte) wird gezeigt werden, daß in den Spektrographen kein gestreutes Licht gelangt ist. Dieses Ergebnis stimmt nur teilweise mit dem erwarteten überein. Die Glieder der ^{1}HS. sind zwar die stärksten Linien im Spektrum, aber nicht die einzigen. Auf die unerwarteten Linien (von jetzt an u. L. genannt) wird später näher eingegangen werden.

Die Annahme, daß He-Fluoreszenz vorliegt, konnte durch zwei weitere Versuche gestützt werden.

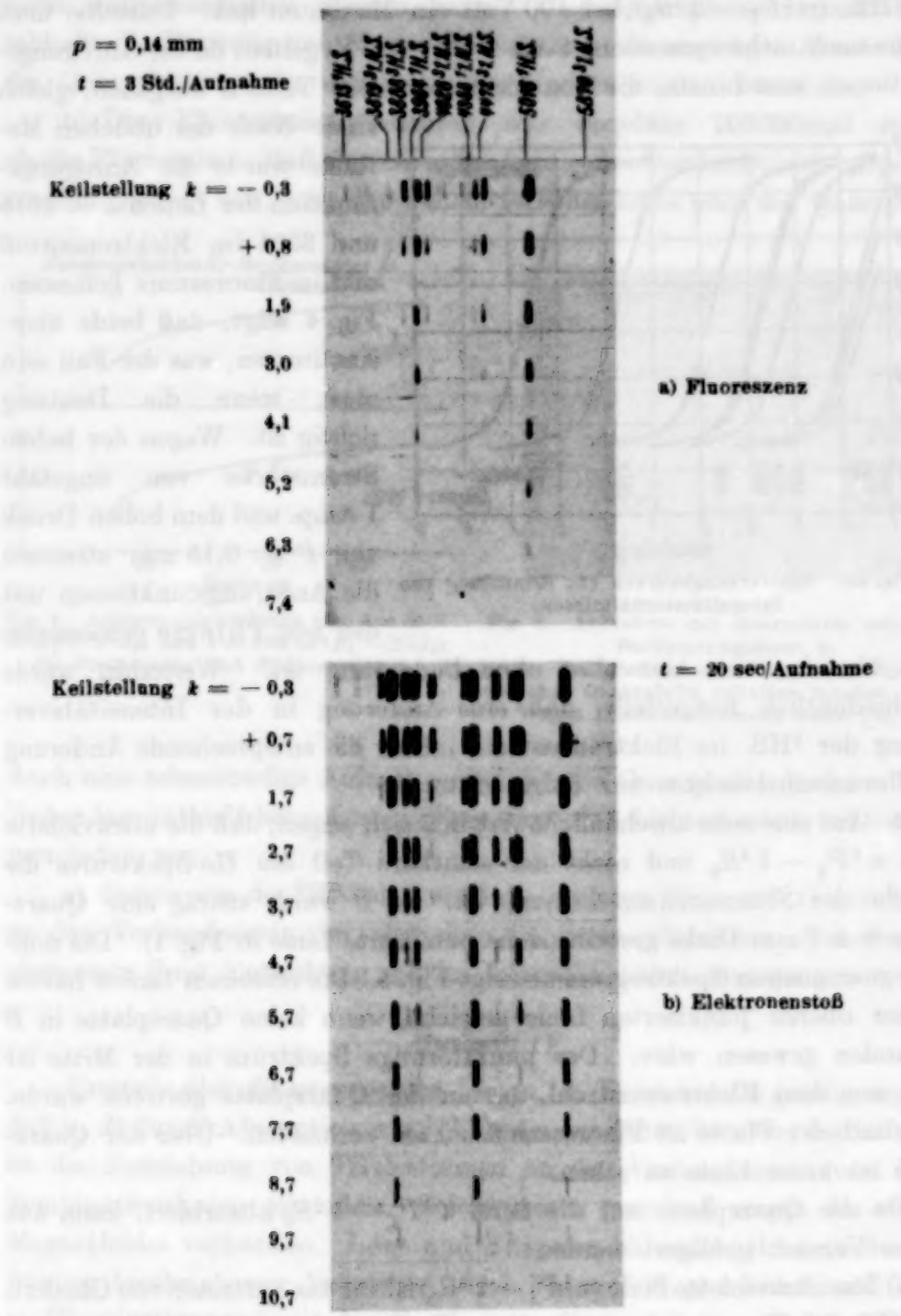


Fig. 3. Aufnahmen der He-Fluoreszenz und des Elektronenstoßleuchtens bei verschiedenen Graukeilstellungen.

4. Thieme[1]) und Lees[2]) haben gezeigt, daß die Anregungsfunktion der ^{1}HS. ($n\,^1P_1 - 2\,^1S_0$) bei 100 Volt ein Maximum hat. Dasselbe muß für die noch nicht vermessene Serie $n\,^1P_1 - 1\,^1S_0$ gelten, da die Anregungsfunktionen von Linien, die von gleichen oberen Termen ausgehen, gleich sind. Nach der üblichen Methode wurde die Anregungsfunktion der Linien $\lambda = 5016$ und 3964 im Elektronenstoß und in Fluoreszenz gemessen. Fig. 4 zeigt, daß beide übereinstimmen, was der Fall sein muß, wenn die Deutung richtig ist. Wegen der hohen Stromstärke von ungefähr 1 Amp. und dem hohen Druck von $P = 0{,}15$ mm stimmen die Anregungsfunktionen mit den von Thieme gemessenen nicht überein, was hier aber ohne Bedeutung ist. Weiterhin wurde verschiedentlich festgestellt, daß eine Änderung in der Intensitätsverteilung der ^{1}HS. im Elektronenstrahl immer die entsprechende Änderung im Fluoreszenzleuchten zur Folge hatte.

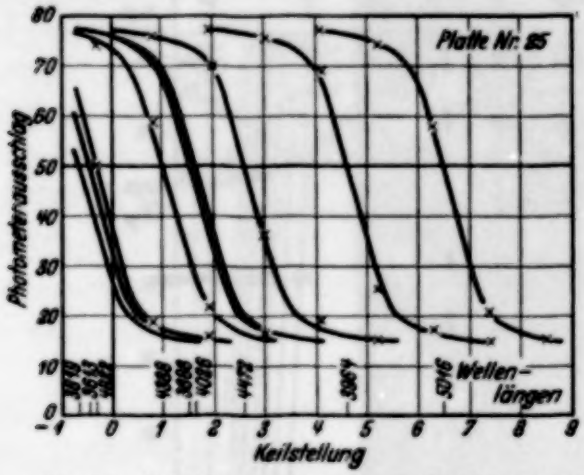


Fig. 3c. Schwärzungskurven zur Ermittlung von Intensitätsverhältnissen.

5. Auf eine sehr anschauliche Art ließ sich zeigen, daß die ultraviolette Serie $n\,^1P_1 - 1\,^1S_0$ und nicht der sichtbare Teil des He-Spektrums die Ursache der Fluoreszenzerscheinung ist. In B wurde schräg eine Quarzplatte von 1 mm Dicke gestellt (siehe punktierte Linie in Fig. 1). Die nunmehr gewonnenen Spektrogramme zeigt Fig. 5. Die einzelnen Linien hätten bis zur oberen punktierten Linie gereicht, wenn keine Quarzplatte in B vorhanden gewesen wäre. Das punktförmige Spektrum in der Mitte ist Licht aus dem Elektronenstrahl, das an der Quarzplatte gestreut wurde. Unterhalb der Platte ist Fluoreszenzleuchten vorhanden. Über der Quarzplatte ist keine Linie zu sehen.

Da die Quarzplatte nur die Serie $n\,^1P_1 - 1\,^1S_0$ absorbiert, kann aus diesem Versuch gefolgert werden:

a) Die ultraviolette Serie ($n\,^1P_1 - 1\,^1S_0$) ist für das Auftreten von Gliedern der ^{1}HS. in Fluoreszenz notwendig. Es liegt demnach He-Fluoreszenz vor. In Abschnitt IV wird gezeigt werden, daß keine angeregten oder meta-

[1]) O. Thieme, ZS. f. Phys. **78**, 412, 1932. — [2]) J. H. Lees u. H. W. B. Skinner, Proc. Roy. Soc. London (A) **137**, 173, 186, 1932.

stabilen Atome nach B gelangt sind, daß also die Erklärung von Maxwell nicht aufrechterhalten werden kann. Der Quarzplattenversuch allein schließt die Deutung von Maxwell nicht aus, da angeregte Atome durch die Quarzplatte an der Ausbreitung gehindert worden wären.

b) Das Elektronenstoßleuchten war ungefähr 100000mal stärker als die Fluoreszenz. Daß aber trotzdem kein gestreutes Licht in den Spektrographen gelangt war, zeigt das Fehlen jeglicher Linie über der Quarzplatte.

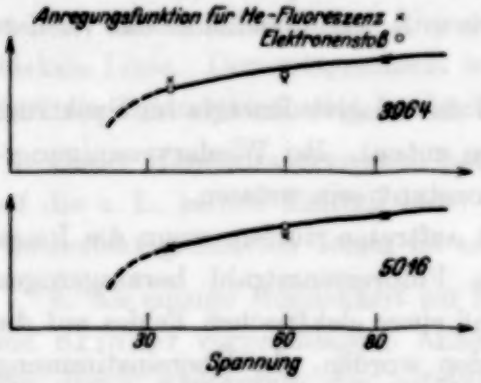


Fig. 4. Anregungsfunktionen von $\lambda = 5016$ ($3\,^1P_1 - 2\,^1S_0$) und $\lambda = 3964$ ($4\,^1P_1 - 2\,^1S_0$) für Fluoreszenz und Elektronenstoß.

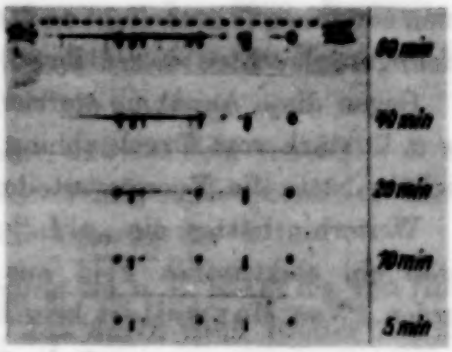


Fig. 5. Aufnahme mit Quarzplatte schräg im Beobachtungsraum B.
----- Bedeutet die obere Grenze der Spektren, die ohne Quarzplatte erhalten worden wären. Wegen Linienbezeichnung siehe Fig. 3a.

Auch eine zehnstündige Aufnahme, bei der die Quarzplatte direkt auf dem Boden lag, enthielt keine Linien. Dies zeigt, daß Lichtstreuung vollkommen vermieden war.

c) Genau wie die ^{1}HS. sind auch die anderen Fluoreszenzlinien (u. L.) an das Vorhandensein der ultravioletten Serie gebunden. Auf den Mechanismus ihrer Entstehung soll im folgenden näher eingegangen werden.

Abschnitt IV.

Versuche über die unerwarteten Linien. 1. Es ist bereits gezeigt worden, daß in B durch Absorption nur ^1P-Terme entstehen können; insbesondere ist die Entstehung von Triplettermen an das Vorhandensein von Interkombinationslinien gebunden. Solche waren eventuell wegen des starken Magnetfeldes vorhanden. Lees und Skinner haben bei ihren in der Einleitung beschriebenen Versuchen ohne Magnetfeld gearbeitet und haben in Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit auch Triplettlinien gefunden. Da bei den Versuchen von Lees und Skinner Interkombinationslinien sicher keine Rolle gespielt haben, muß die Ursache der beobachteten Triplettlinien eine andere sein.

2. Wegen des großen Elektronenstroms ist unter dem Spalt *Sp* eine große Ionendichte vorhanden. Unter solchen Bedingungen ist öfters Wiedervereinigungsleuchten[1]) gefunden worden. Im Elektronenstoßleuchten war in diesem Fall bei allen Serien ein Serienendkontinuum zu erwarten. Ein Versuch zur Auffindung eines solchen Grenzkontinuums bei der Serie $n\,^3P - 2\,^3S_1$ verlief erfolglos. Auch Maxwell hat ohne Ergebnis nach Grenzkontinuen gesucht.

Durch Absorption des Kontinuums der Serie $n\,^1P_1 - 1\,^1S_0$ in *B* konnten Ionen entstehen (Photoeffekt an He). Die u. L. waren vielleicht das Wiedervereinigungsleuchten dieser Ionen.

Gegen diese Annahme spricht, daß die relative Energie im Spektrum der u. L. stark vom Druck abhing (siehe unten). Bei Wiedervereinigungsleuchten hätte die Energieverteilung konstant sein müssen.

Weiterhin hätten die „u. L." nicht auftreten dürfen, wenn die Ionen durch ein elektrisches Feld aus dem Fluoreszenzstrahl herausgezogen wurden. Von Maxwell ist kein Einfluß eines elektrischen Feldes auf die u. L. gefunden worden. In Übereinstimmung damit steht der im folgenden beschriebene Versuch.

Fig. 6.
Aufnahme mit Kondensator C_3. Wegen Linienbezeichnung siehe Fig. 3a.

Es wurde der in Fig. 1 gezeichnete Kondensator C_3 eingebaut. Eine Platte war mit der Metallwand von *B* leitend verbunden, und die andere konnte auf beliebige Spannungen aufgeladen werden. Fig. 6 zeigt eine Reihe von Aufnahmen, wobei am Kondensator C_3 die in Fig. 6 angegebenen Spannungen lagen. Nur bei $\lambda = 3888$ ($3\,^3P - 2\,^3S_1$) ist ein Einfluß vorhanden. Bei 40 Volt liegt ein Intensitätsanstieg, bei größeren Spannungen nimmt die Intensität wieder ab. Der Intensitätsanstieg von $\lambda = 3888$ ist Stoßleuchten von Elektronen, die durch Photoeffekt an der negativen Kondensatorplatte ausgelöst wurden. Die Bestrahlung von C_3 kam durch an den Wänden von *B* mehrfach reflektiertes Licht zustande. Der zwischen den Kondensatorplatten fließende Strom hatte eine Stärke von $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ Amp. Ein Vergleich mit gelegentlich gewonnenen Elektronenstoßaufnahmen zeigte, daß der Anstieg von $\lambda = 3888$ von obigem gemessenen

[1]) Handb. d. Phys. XX.

Strome herrühren mußte. Da der Fluoreszenzstrahl in der Mitte von C_3 verlief, hatten die Elektronen bei 40 Volt Spannung am Kondensator erst eine Energie von 20 e-Volt. Dazu kamen einige e-Volt Austrittsenergie. Wenn die Spannung am Kondensator 40 Volt betrug, konnten also die niedrigsten Terme von He angeregt werden. Nach Messungen von Thieme steigt die Anregungsfunktion für $\lambda = 3888$ hinter der Einsatzspannung steil an und fällt nach wenigen Volt stark ab. Der für $\lambda = 3888$ beobachtete Anstieg und Abfall stimmt hiermit überein. Nach Thieme[1]) ist für Elektronenstoß bei kleinen Spannungen $\lambda = 3888$ die weitaus stärkste Linie. Dementsprechend ist in den Aufnahmen von Fig. 6 nur für 3888 ein Intensitätsanstieg beobachtet worden.

Dieser Kondensatorversuch hat gezeigt, daß ein Feld von 300 Volt/cm auf die u. L. keinen Einfluß hat. Wiedervereinigungsleuchten von durch Photoeffekt gebildeten Ionen ist nicht die Ursache der u. L.

3. Als einzige Möglichkeit zur Erklärung der u. L. bleibt die von Lees und Skinner vorgeschlagene Annahme, daß durch Stoß zweiter Art aus den durch Absorption der ultravioletten He-Serie entstehenden $n\,^1P_1$-Termen andere Terme, z. B. $n\,^1D_2$, ^3P, ^3D, entstehen, nach dem Schema:

$$\mathrm{He}\,(3\,^1P_1) + \mathrm{He}\,(1\,^1S_0) = \mathrm{He}\,(1\,^1S_0) + \mathrm{He}\,(3\,^3P).$$

Ein solcher Stoß zweiter Art wäre ein Verstoß gegen das Wignersche Interkombinationsverbot, welches gerade bei He streng gelten sollte. Aus diesem Grunde soll in der nun folgenden Diskussion auch die von Maxwell vorgeschlagene Deutung berücksichtigt werden, obwohl es außerordentlich unwahrscheinlich ist, daß angeregte Atome ungefähr 20 mm vom Strahl wegdiffundiert sind. Sie hätten mehr als das 1000fache ihrer Lebensdauer gebraucht, um den Weg nach B zurückzulegen und hätten dabei über 100 Zusammenstöße erlitten, wenn sie im günstigen Falle auf geradem Wege senkrecht nach oben geflogen wären.

Es sollen im folgenden drei Möglichkeiten einer Erklärung diskutiert werden:

1. Deutung. Lees und Skinner[2]) und vorliegende Arbeit.

Durch Absorption von $n\,^1P_1 - 1\,^1S_0$ entstehen $n\,^1P_1$-Terme, aus diesen durch Stoß zweiter Art andere Terme.

2. Deutung. Maxwell[3]).

---

[1]) O. Thieme, ZS. f. Phys. **78**, 412, 1932. — [2]) J. H. Lees u. H. W. B. Skinner, Proc. Roy. Soc. London (A) **137**, 173, 186, 1932. — [3]) Louis R. Maxwell, Journ. Frankl. Inst. **214**, 533, 1932.

Tabelle 1.

Gegenüberstellung der Erklärungsmöglichkeiten für die u. L. $\lambda = 4922, 4388, 4144$; $\lambda = 3888$ und 4472, 4026.

(1) bzw. (2) bedeutet: Die Intensität der bezeichneten Liniengruppe steigt mit dem Strom oder Druck linear bzw. quadratisch an.

	Bei Deutung 1	Bei Deutung 2	Bei Deutung 3	Experimentelles Ergebnis
Zu erwartende Stromabhängigkeit	^{1}HS. . . . (1) u. L. . . . (1)	^{1}HS. . . . (2) u. L. . . . (2)	^{1}HS. . . . (1) u. L. . . . (2)	^{1}HS. . . . (1) u. L. . . . (1)
Zu erwartende Druckabhängigkeit	^{1}HS. . . . (1) u. L. . . . (2)	^{1}HS. . . . (2) u. L. . . . (2)	^{1}HS. . . . (1) u. L. . . . (2)	u. L. steigen gegenüber ^{1}HS. mit dem Druck an
Wignersches Interkombinationsverbot	Verstoß	kein Verstoß	kein Verstoß	

Es diffundieren angeregte Atome vom Elektronenstrahl weg und absorbieren in B die sichtbaren Linien des He-Spektrums.

3. Deutung. Man kann 1. und 2. kombinieren und annehmen, daß die ^{1}HS. durch echte Absorption wie bei 1. entsteht, die anderen Linien (u. L.) aber durch Absorption von sichtbaren Linien durch angeregte oder metastabile Atome wie bei 2.

In Tabelle 1 ist die in den drei Fällen zu erwartende Strom- und Druckabhängigkeit dargestellt.

Es bedeutet (1): Die Intensität der betreffenden Linie steigt linear mit dem Strom bzw. Druck, und (2): Die Intensität steigt quadratisch. Die Einzelheiten von Tabelle 1 ergeben sich auf Grund ganz elementarer Überlegungen und sollen hier nicht näher begründet werden.

Man sieht, daß in den drei Fällen Strom- und Druckabhängigkeit verschieden sind.

Es mußte untersucht werden:

a) Wie ändert sich die Intensitätsverteilung der He-Fluoreszenz mit der Stärke des Elektronenstromes?

b) Wie mit dem Druck?

Die Intensitätsverhältnisse der Fluoreszenzstrahlung wurden mit Hilfe des in Abschnitt II beschriebenen photographischen Verfahrens ermittelt.

Zu a) Zuerst sollen die Ergebnisse über die Stromabhängigkeit behandelt werden. Tabelle 2 enthält die Ergebnisse von drei Aufnahmeserien. Die Zahlen der Tabelle sind die in Abschnitt II beschriebenen Graukeil-

abstände und es bedeutet z. B. die Zahl 1,605, daß die betreffende Linie $10^{1,605 \cdot 0,188}$ = zweimal schwächer ist als die mit „0" angegebene Linie.

Tabelle 2. Stromabhängigkeit der He-Fluoreszenz.

Die Zahlen bedeuten, daß die mit z. B. 1,605 bezeichnete Linie $10^{1,605 \cdot 0,188}$ mal schwächer ist, als die mit „0" bezeichnete.

Wellenlänge	P_{14} $V = 35$ Volt $J = 1{,}5$ Amp. $p = 0{,}138$ mm		P_{24} $V = 52$ Volt $J = 1{,}0$ Amp. $p = 0{,}138$ mm		P_{23} $V = 37$ Volt $J = 1{,}0$ Amp. $p = 0{,}138$ mm	
	Fluoreszenz	Elektronenstoß	Fluoreszenz	Elektronenstoß	Fluoreszenz	Elektronenstoß
5016	0	3,38	0	3,81	0	3,885
3964	1,605	4,845	1,56	4,345	1,87	4,585
3613	6,375	9,88	6,475	—	6,975	9,565
4922	—	5,655	—	5,76	6,82	5,5
4388	5,3	5,955	5,275	5,75	5,5	5,835
4144	—	—	—	—	7,15	—
3888	4,48	0,475	4,635	0,09	5,000	0
5876	—	0,80	—	1,24	—	0,555
4472	3,73	0	3,89	0	3,87	0
4026	4,43	3,96	4,50	3,715	4,97	3,785
3819	—	7,64	—	7,11	7,145	7,61

Die Aufnahmen bei einem Strom von 1 Amp. stimmen gut überein. Bei allen drei Aufnahmen hat das Elektronenstoßleuchten dieselbe Intensitätsverteilung. Die Fluoreszenz anregende Strahlung war also in allen Fällen die gleiche. Bei 1,5 Amp. Elektronenstrom hat die Fluoreszenz dieselbe Intensitätsverteilung wie bei 1 Amp. Nach Deutung 3 hätten alle Linien außer der ^{1}HS. beim größeren Strom 1,5mal stärker sein müssen, wenn die ^{1}HS. als Maßstab genommen wurde, d. h. die in der Tabelle 2 angegebenen Werte hätten für λ = 4388, 3888, 4472, 4026 um 1 cm kleiner sein müssen, was nicht der Fall ist. Die Werte der Tabelle zeigen, daß die Fehlergrenze beträchtlich kleiner als 1 cm ist. Deutung 3 scheidet somit aus.

Aus mehreren Aufnahmen, die mit Stromstärken von 0,6 bis 1,5 Amp. gemacht wurden, geht hervor, daß die Intensität der Fluoreszenz mit dem Strom linear ansteigt. Dies ist mit Deutung 1 verträglich, aber nicht mit 2.

Die Druckabhängigkeit wurde ermittelt: 1. aus den drei soeben besprochenen Aufnahmen bei einem Drucke von $p = 0{,}138$ mm; 2. aus zwei Aufnahmen bei $p = 0{,}064$ mm, und 3. aus einer Aufnahme bei $p = 0{,}041$ mm. Die zwei Aufnahmen bei $p = 0{,}064$ mm differierten ziemlich stark. Es wurde aus beiden Aufnahmen das Mittel genommen. Der Grund für diese

Abweichungen kann ungenügende Reinheit des He gewesen sein. Bei der Aufnahme für $p = 0{,}041$ mm waren die Versuchsbedingungen in jeder Weise befriedigend. Da zu jeder einzelnen Aufnahme insgesamt 50 Stunden notwendig waren, mußte von einer Wiederholung bzw. weiteren Aufnahmen vorläufig abgesehen werden. Fig. 7 enthält in schematischer Darstellung die Ergebnisse[1]).

Tabelle 8 zeigt, daß die Energieresonanz zwischen $^1P_1$ auf der einen Seite und $^1D_2$, ^3P, ^3D auf der anderen Seite gleich wenigen Millivolt, also sehr gut ist.

Tabelle 3.

Von den angegebenen Linien, außer den eingeklammerten, wurde die Strom- und Druckabhängigkeit bestimmt.

Die Spalten I, II, III, IV, V, VI enthalten Termbezeichnung und Energien für $He^+ = 0$. Die Spalten I—II usw. sind die Termdifferenzen gegenüber den ^1P-Termen der entsprechenden Hauptquantenzahl.

	I	II	I–II	III	I–III	IV	I–IV	V	I–V	VI	I–VI
Term	$2\,^1P_1$	$2\,^1S_0$				$2\,^3S_1$		$2\,^3P$			
Volt	3,3509	3,949	0,598			4,2484	0,9975	3,6030	0,2521		
$\lambda =$	—	—				—		—			
Term	$3\,^1P_1$	$3\,^1S_0$		$3\,^1D_2$		$3\,^3S_1$		$3\,^3P$		$3\,^3D$	
Volt	1,492	1,657	0,165	1,505	0,013	1,858	0,366	1,571	0,079	1,505	0,013
$\lambda =$	5016	—		—		—		3888		(5876)	
Term	$4\,^1P_1$	$4\,^1S_0$		$4\,^1D_2$		$4\,^3S_1$		$4\,^3P$		$4\,^3D$	
Volt	0,840	0,908	0,068	0,846	0,006	0,987	0,147	0,874	0,034	0,846	0,006
$\lambda =$	3964	—		4922		—		—		4472	
Term	$5\,^1P_1$	$5\,^1S_0$		$5\,^1D_2$		$5\,^3S_1$		$5\,^3P$		$5\,^3D$	
Volt	0,538	0,573	0,035	0,541	0,003	0,612	0,074	0,556	0,018	0,541	0,003
$\lambda =$	3613	—		4388		—		—		4026	
Term	$6\,^1P_1$	$6\,^1S_0$		$6\,^1D_2$		$6\,^3S_1$		$6\,^3P$		$6\,^3D$	
Volt	0,374	0,394	0,020	0,376	0,002	0,416	0,042	0,384	0,010	0,376	0,002
$\lambda =$	—	—		4144		—		—		(3819)	
Term	$7\,^1P_1$	$7\,^1S_0$		$7\,^1D_2$		$7\,^3S_1$		$7\,^3P$		$7\,^3D$	
Volt	0,275	0,287	0,012	0,276	0,001	0,301	0,026	0,281	0,006	0,276	0,001
$\lambda =$	—	—		—		—		—		(3705)	

Eine Änderung der Hauptquantenzahl beim Stoß zweiter Art ist sehr unwahrscheinlich, da die Ausbeute nur bei guter Energieresonanz[2]) groß ist.

Wenn Stoß zweiter Art vorliegt, muß mit abnehmendem Gasdruck die Zahl der Stöße zweiter Art abnehmen. In Fig. 8 ist aufgetragen das Intensitätsverhältnis von $\lambda = 3888$ zu $\lambda = 5016$ in Abhängigkeit vom Druck und entsprechend für die anderen Glieder der Singulett- und Triplett-

[1]) Weitere Versuche bei kleinerem Druck sind in Vorbereitung. —
[2]) Ergebn. d. exakten Naturwissensch. X. 1931, Artikel von Hanle u. Larché

1 NS. Alle Kurven fallen nach kleinerem Druck hin ab; allerdings nicht linear, was man vielleicht erst bei kleineren Drucken erwarten kann. Bei

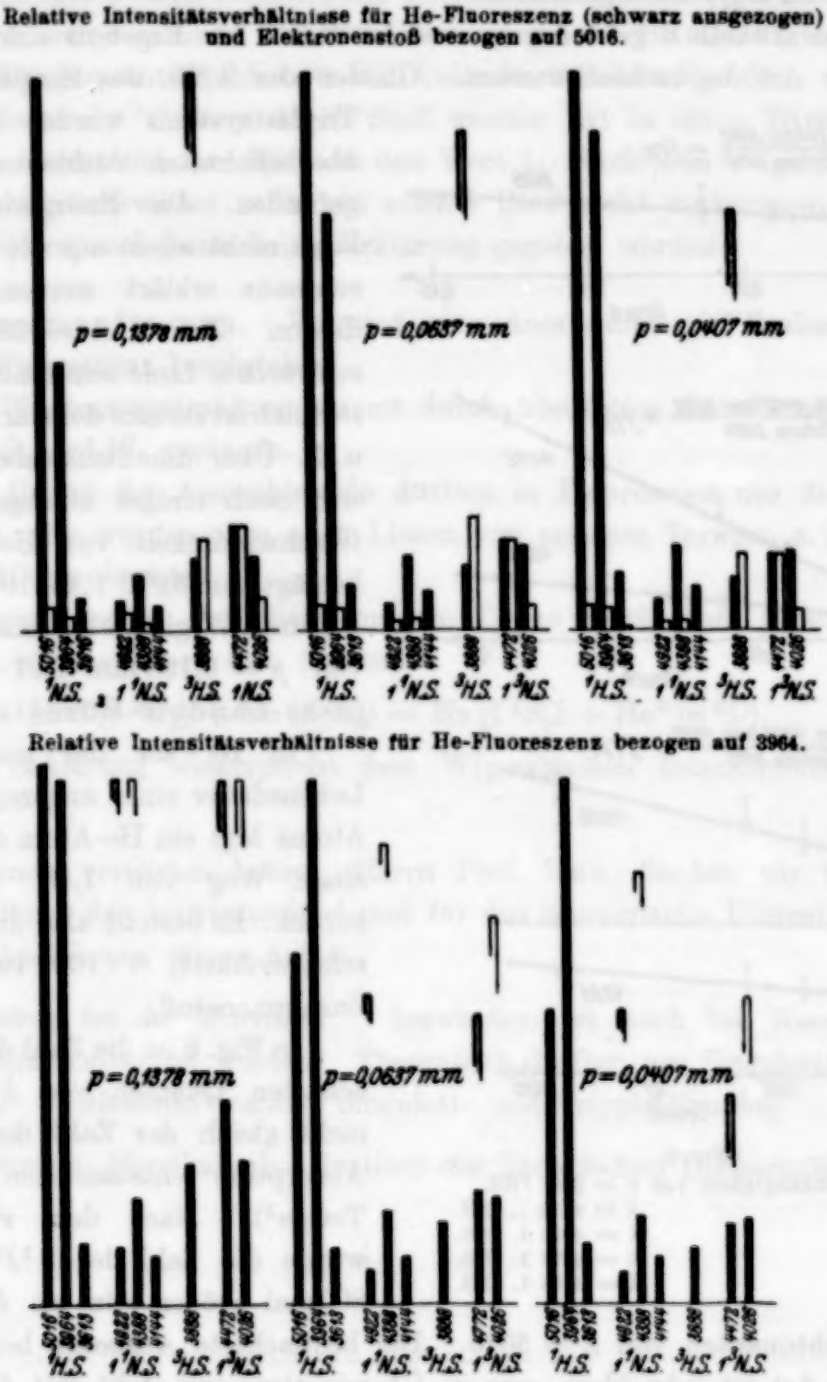


Fig. 7. Darstellung der Intensitätsverhältnisse der He-Fluoreszenz bei verschiedenen Drucken. (Plattenempfindlichkeit nicht berücksichtigt.)

den Meßpunkten ist die Fehlergrenze eingezeichnet. Für den Wert beim kleinsten Druck wurde der Fehler abgeschätzt. *Die beobachtete Druck-*

abhängigkeit spricht ebenso wie die Stromabhängigkeit für die erste Deutung. Die unerwarteten Linien entstehen durch Stoß zweiter Art von einem $^1P_1$*-Term mit* He *im Grundzustand.*

Aus Tabelle 3 geht hervor, welche Terme als Ergebnis eines Stoßes zweiter Art beobachtet wurden. Glieder der 2 NS. des Singulett- und Triplettsystems wurden auch auf überbelichteten Aufnahmen nicht gefunden. Die Energieverteilung kann nicht allein aus der Energieresonanz erklärt werden, da in diesem Falle $\lambda = 3888$ die schwächste Linie sein müßte. Tatsächlich ist sie eine der stärksten der u. L. Über die Stoßausbeute läßt sich noch einiges aussagen. Die Geschwindigkeit von He-Atomen beträgt bei 132° C $1{,}46 \cdot 10^5$ cm/sec. Ihre freie Weglänge bei einem Druck von $p = 0{,}138$ mm $1{,}07 \cdot 10^{-1}$ cm (siehe Landolt-Börnstein).

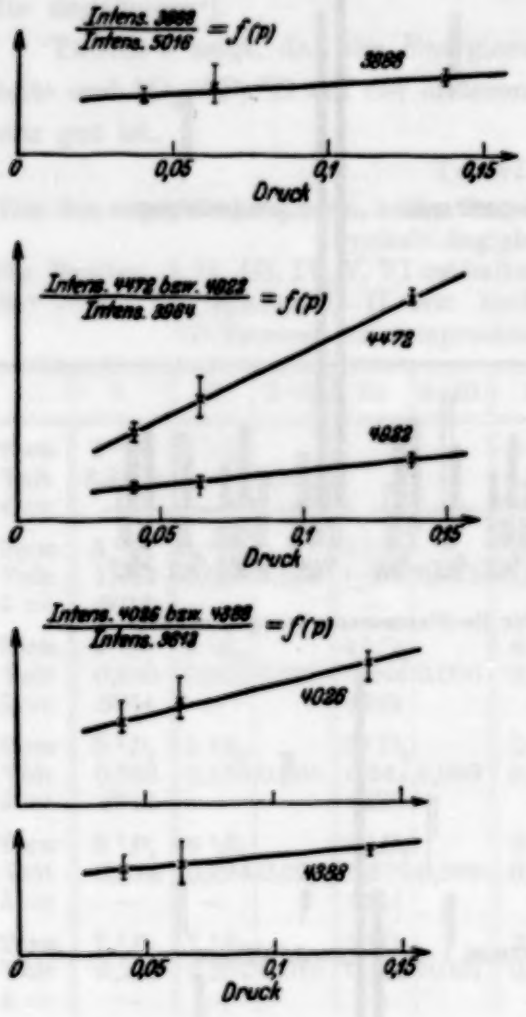


Fig. 8.
Druckabhängigkeit von $\lambda = 3888$ ^{3}HS.
$\lambda = 4472$ 1. ^{3}NS.
$\lambda = 4026$ 1. ^{3}NS.
$\lambda = 4922$ 1. ^{1}NS.
$\lambda = 4388$ 1. ^{1}NS.

In 10^{-8} sec der ungefähren Lebensdauer eines angeregten He-Atoms legt ein He-Atom demnach einen Weg von $1{,}46 \cdot 10^{-3}$ cm zurück. Es besteht also die Wahrscheinlichkeit, 1 : 100 für einen Zusammenstoß.

In Fig. 8 ist die Zahl der beobachteten Quanten von $\lambda = 5016$ nicht gleich der Zahl der durch Absorption entstandenen $3\,^1P_1$-Terme[1]). Nach dem ν^3-Gesetz würde die Zahl der $3\,^1P_1$-Terme 800mal größer sein als die Zahl der Lichtquanten von $\lambda = 5016$. Die beobachtete Ausbeute beim Stoß zweiter Art ist sehr klein, was in Übereinstimmung steht mit der oben berechneten geringen Wahrscheinlichkeit für einen Stoß zweiter Art. Eine

[1]) Zu diesem Zweck wurde Fig. 8 auf gleiche Plattenempfindlichkeit umgerechnet.

genauere Rechnung kann nicht angestellt werden, da die freie Weglänge und die Lebensdauer eines ^1P-Terms nur ungenau bekannt sind. Die Ausbeute beim Stoß zweiter Art wird der Größenordnung nach $^1/_{10}$ sein. Dieser Wert wird auch von Lees und Skinner angegeben. Bei den Termen mit höheren Hauptquantenzahlen ist die Ausbeute scheinbar größer.

4. Wenn ein ^1P-Term durch Stoß zweiter Art in einen Tripletterm übergeht, ändert sich der Spin um den Wert 1. Nach dem Wignerschen Interkombinationsverbot sollte ein solcher Stoß nicht vorkommen. Für diesen Widerspruch kann keine Erklärung gegeben werden.

Zusammenfassung. Es wird eine Anordnung zur Beobachtung von He-Fluoreszenz beschrieben.

Die Fluoreszenzstrahlung kommt durch Absorption der ultravioletten Serie $n\,^1P_1 - 1\,^1S_0$ zustande.

Auf Grund der Auswahlregeln dürften in Fluoreszenz nur die ^{1}HS. auftreten. Es wurden aber auch Linien von anderen Termen, z. B. von ^1D, ^3P, ^3D, beobachtet.

Es wird gezeigt, daß diese anderen Terme durch Stoß zweiter Art zustande kommen nach dem Schema:

$$\mathrm{He}^*\,(n\,^1P_1) + \mathrm{He}\,(1\,^1S_0) = \mathrm{He}\,(1\,^1S_0) + \mathrm{He}^*\,(n\,^3D).$$

Die Erklärung widerspricht dem Wignerschen Interkombinationsverbot.

Unserem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Rau, danken wir für die Bereitstellung der Institutsmittel und für die mannigfache Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit.

Nachtrag bei der Korrektur. Inzwischen ist auch bei Wasserstoff Fluoreszenz beobachtet worden. Theoretisch dürften nur Singulettbanden auftreten. Beobachtet wurden Singulett- und Tripplettbanden.

Darmstadt, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

Der dunkle Vorstrom und die Zählrohrwirkung der zylindrischen Entladung bei Atmosphärendruck.

Von **Albert Jodlbauer** in Berlin.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 22. August 1934.)

Stromspannungsabhängigkeiten einer Zylinderfunkenstrecke bei Feldstärken kleiner als die Durchbruchfeldstärke in Luft, Leuchtgas und Bombenwasserstoff von Atmosphärendruck. Berechnung des Stromspannungsanstiegs nach der Townsend-Theorie. Vergleich mit den Meßergebnissen. Die Zylinderfunkenstrecke bei Atmosphärendruck als Zählrohr. Zeitabhängigkeiten des Stromes der lichtelektrischen Empfindlichkeit der Elektroden während und nach Belastung der Funkenstrecke mit Spannungen.

I.

Die Theorie Townsends für den Durchschlag in Gasen gibt für den Strom i eines Gasentladungsraumes bei Feldstärken im Entladungsraum bis zur Durchbruchfeldstärke, für den sogenannten dunklen Vorstrom, die Gleichungen[1])

$$i = i_0 e^{\alpha d} \quad \text{bzw.} \quad i = i_0 \frac{(\alpha - \beta) e^{(\alpha-\beta) d}}{\alpha - \beta e^{(\alpha-\beta) d}}.$$

Diese Gleichungen zeigen, daß die Theorie Townsends durch Messung des dunklen Vorstroms geprüft werden kann. Townsend selbst fand bei niedrigen Drucken eine gute Übereinstimmung mit den Gleichungen (1) und (2)[2]). Paavola fand eine gute Übereinstimmung mit der Gleichung (1) in Luft bei Atmosphärendruck bis zum Abzug von etwa 3% von der Durchbruchfeldstärke[3]). Die Übereinstimmung mit der Gleichung (2) war nicht befriedigend. Masch[4]) und Sanders[5]) bestätigten ebenfalls die Übereinstimmung mit Gleichung (1), Masch auch für höhere Drucke und andere Gase (Stickstoff und Sauerstoff). Alle diese bisherigen Untersuchungen wurden im homogenen Feld durchgeführt. Die folgende Arbeit will nun prüfen, ob die Durchschlagtheorie Townsends auch die Gasentladung im inhomogenen Feld zu erklären vermag. Die Gleichspannungs-Koronaentladung unterhalb der Durchbruchfeldstärke war bis jetzt ganz unerforscht.

II. Versuchsanordnung.

1. Die Messungen wurden mit einer Zylinderfunkenstrecke durchgeführt. Bei kleinen an die Funkenstrecke gelegten Spannungen mußte der dunkle

---

[1]) W. O. Schumann, Elektrische Durchbruchfeldstärke von Gasen, S. 101. — [2]) I. S. Townsend, E. Marx, Handb. d. Radiologie 1. — [3]) M. Paavola, Arch. f. Elektrot. **22**, 443, 1929. — [4]) K. Masch, ebenda **26**, 587, 1932. — [5]) F. H. Sanders, Phys. Rev. **41**, 667, 1932.

Vorstrom seiner Kleinheit wegen (bis 10^{-15} Amp.) mit einer Elektrometeranordnung gemessen werden. Dadurch ergibt sich der Stromkreis: Erde, Hochspannung, Kapazität der Zylinderfunkenstrecke (C_F = etwa 10 cm), Kapazität der Elektrometeranordnung (C_E = 150 cm), Erde. Eine Spannungsschwankung $\Delta U = 1\,‰$ ergibt wegen der Verteilung auf C_F und C_E bei $U = 5000$ Volt $\Delta U_E = 0{,}3$ Volt am Elektrometer und verursacht damit bei $c_u = 10^{-3}$ Volt/mm einen Ausschlag des Elektrometers von 30% der ganzen Skale. Um diese Verschiebungsströme, die jede Strommessung unmöglich machen, auszuschalten, beseitigten Paavola[1]) und Masch[2]) bei ihren Messungen die Schwankung der Hochspannung. Die Anwendung dieser Anordnung war bei meinen Versuchen nicht möglich, weil sich der Hochohmwiderstand und damit die Spannung wegen der im Versuchsraum ständig wechselnden Temperatur und Feuchtigkeit dauernd änderte. Die durch diese Anordnung bedingte Langsamkeit der Spannungsänderung läßt nie sicher entscheiden, ob eine Wanderung des Elektrometerausschlags durch Verschiebungs- oder Leitfähigkeitsstrom verursacht ist. So versuchte ich zeitlich kleine Änderungen der an die Funkenstrecke gelegten Spannung zuzulassen, ihre Wirkung auf das Elektrometer dagegen auszuschalten.

Meine Versuchsanordnung ist in Fig. 1 dargestellt und ist eine Art Brückenanordnung. Der Transformator T, der primärseitig mit 500periodigem Wechselstrom gespeist wird, lädt über die Glühkathodenröhren V_1 und V_2 die Hochspannungskondensatoren C_1 und C_2 auf je gleiche Spannung + und — gegen Erde auf. Die beiden Hochspannungskondensatoren bilden einen Zweig einer Brücke. Den anderen bilden die Zylinderfunkenstrecke F und eine ebene Funkenstrecke F'. In die Brücke ist das Elektrometer E geschaltet. Die Kapazität $C_{F'}$ ist veränderbar und wird gleich gemacht C_F. Dadurch erreicht man bei Zunahme der Transformatorspannung und damit Zunahme der gleichgerichteten Spannung der beiden Kondensatoren + und — gegen Erde, völlige Stromlosigkeit der Brücke. Die mit dem Elektrometer verbundenen Elektroden, sowohl der Zylinder- als der ebenen

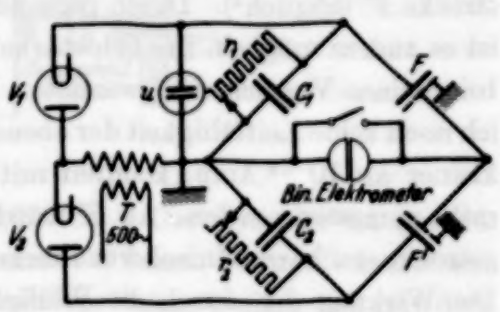


Fig. 1.

[1]) M. Paavola, Arch. f. Elektrot. **22**, 443, 1929. — [2]) K. Masch, ebenda **26**, 587, 1932.

Funkenstrecke, waren durch geerdete Schutzringe gegen Isolationsströme gesichert, so daß eine Aufladung des Elektrometers nur durch die Leitfähigkeit des Gases des Entladungsraumes beider Funkenstrecken erfolgen konnte. Diese Leitfähigkeit beider Funkenstrecken sei vorerst = 0 gesetzt. Da die Spannungszunahme der beiden Pole nicht völlig gleichzeitig erfolgt, sind Verschiebungsströme in der Brücke noch vorhanden. Sie werden aber durch E nicht mehr angezeigt, da das Aufladen des Gegenkondensators bei 500 $\sim$ bereits $^1/_{1000}$ Sek. später erfolgt. Bei $C_F = C_{F'}$ können 10 kV und mehr plötzlich eingeschaltet werden, ohne daß E überbrückt ist. E zeigt dabei keinerlei Ausschlag. Sinkt die Transformatorspannung, so entladen sich C_1 und C_2 im Verhältnis ihrer Ableitewiderstände. Sind diese nicht gleich, so lädt sich das Elektrometer auf. Durch parallel geschaltete veränderbare Hochohmwiderstände r_1 und r_2 wird sehr leicht gleichmäßiges Entladen von C_1 und C_2 erreicht. Man läßt bei nicht überbrücktem E C_1 und C_2 entladen und verändert r_1 und r_2, bis E in Ruhe bleibt. Die Abgleichung ist jederzeit rasch nachprüfbar. Nun kann die Transformatorspannung beliebig geändert werden, E bleibt völlig in Ruhe. Bisher wurde vorausgesetzt, daß die Leitfähigkeit in den Funkenstrecken F und $F' = 0$ ist. Die Leitfähigkeit in F soll aber gemessen werden. Eine Störung auf die Wirkung der Schaltung verursacht diese Leitfähigkeit nicht, da r_F sehr groß gegen r_1 und r_2 ist. Die Leitfähigkeit in F' muß natürlich = 0 sein, dann fließt in der Brücke bloß der Leitfähigkeitsstrom i_F. Die Leitfähigkeit in F' (homogenes Feld, Entladungsraum getrocknet) sehr klein zu machen, ist sogar bis Spannungen nahe unter der Durchschlagsspannung der Funkenstrecke F' möglich[1]). Durch passende Wahl von Plattengröße und Abstand ist es zudem möglich, die Feldstärke in F' klein zu halten. Bei der größten bei meinen Versuchen verwendeten Spannung ($E_{F'} = \sim 5$ kV/cm) konnte ich noch keine Leitfähigkeit der ebenen Funkenstrecke F' feststellen. Ströme kleiner als 10^{-16} Amp. konnten mit dem verwendeten Elektrometer nicht mehr gemessen werden. Als F' wurde eine ebene, eingeschlossene, mit P_2O_5 getrocknete, bernsteinisolierte Funkenstrecke mit Erdschutzring verwendet. Die Wirkung der durch die Welligkeit der beiden Hochspannungshälften bedingten Verschiebungsströme ist durch die verwendete Brückenanordnung nicht aufgehoben, war jedoch so klein, daß sie am Elektrometer nicht festgestellt werden konnte.

2. Die gleichgerichtete Hochspannung wurde mit einem Hochspannungselektrometer von Starke-Schröder gemessen.

---

[1]) M. Paavola, Arch. f. Elektrot. **22**, 443, 1929.

Zur Strommessung wurde ein Dolezalek-Binanten-Elektrometer verwendet, gemessen wurde das Aufladen des Elektrometers auf bestimmte Spannung in bestimmter Zeit. Die Ladungsempfindlichkeit des Elektrometers war im Mittel 0,1 Volt · cm/Skt. Die gemessenen Stromspannungskurven umfaßten Stromwerte von 10^{-15} bis 10^{-5} Amp. Um den Meßbereich des Elektrometers nach größeren Strömen hin zu erhöhen, wurde dem Elektrometer ein Kondensator von Spindler & Hoyer mit einer Kapazität $C = 3600$ cm parallel geschaltet. Ströme über 10^{-10} Amp. wurden mit einem Spiegelgalvanometer von Hartmann & Braun mit einer Empfindlichkeit von $5 \cdot 10^{-11}$ Amp./Skt. und Nebenwiderständen gemessen.

3. Die Zylinderfunkenstrecke, die bei allen Untersuchungen verwendet wurde, ist in Fig. 2 dargestellt. Die geerdete Elektrode ist ein Kupferzylinder $R = 2$ cm. Die spannungführende Elektrode ist ein in der Mitte

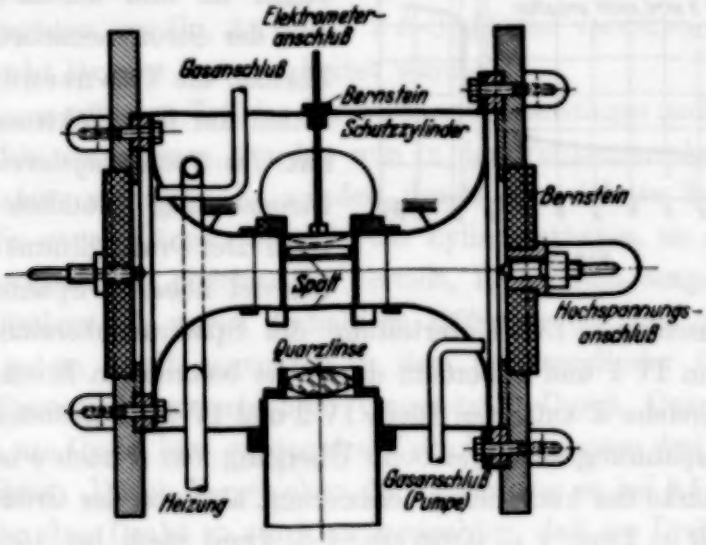


Fig. 2.

des Zylinders gespannter Draht $r = 0{,}025$ cm. Der Zylinder ist geteilt. Ein 4 cm langes Mittelstück ist durch einen sehr feinen Luftspalt und Bernstein von den beiden geerdeten Zylinderaußenstücken isoliert und mit dem Elektrometer verbunden. Die ganze Funkenstrecke ist durch einen geerdeten Schutzzylinder elektrostatisch geschützt und von der Außenluft abgeschlossen. Schutzwiderstände wurden im ganzen Stromkreis nicht verwendet.

III. Vorversuche.

1. Der bei den Versuchen bei positivem und negativem Draht erhaltene Stromspannungsverlauf ist in den Grundzügen in Fig. 3 dargestellt. Der

Strom ist in logarithmischem Maßstab aufgetragen. Den ganzen Stromspannungsverlauf teile ich nachfolgend begründet in fünf Bereiche ein. *Im Spannungsbereich a* nimmt der Strom infolge Abnahme der Wirkung von Rekombinations-, Diffusions- und Anlagerungskräften infolge der Kräfte der Feldstärke auf die Elektrizitätsträger zu, bis Sättigung erreicht ist. *Im Spannungsbereich b* wäre deshalb der Strom konstant und unabhängig von der Spannung. Der Bereich *b* wurde bei keiner Messung erhalten, da Stromvermehrung durch Stoßionisation der Elektronen bereits bei Spannungen einsetzt, bei denen Sättigung noch lange nicht erreicht ist. *Im Spannungsbereich c* ist die Feldstärke am Draht so groß, daß die Elektronen beim Stoß neue Elektrizitätsträger erzeugen. Das Anwachsen des Stromes erfüllt gut die Theorie Townsends für Stoßionisation nur der Elektronen. *Im Spannungsbereich d* steigt der Strom plötzlich sehr viel steiler an und weicht sehr stark ab von der Stromvermehrung nach der Formel, die Townsend für Stoßionisation nur der Elektronen angegeben hat. *Im Spannungsbereich e* wird der Stromanstieg plötzlich wieder sehr flach. Der Draht glimmt sichtbar. Erst bei viel höheren Spannungen erfolgt der Durchschlag.

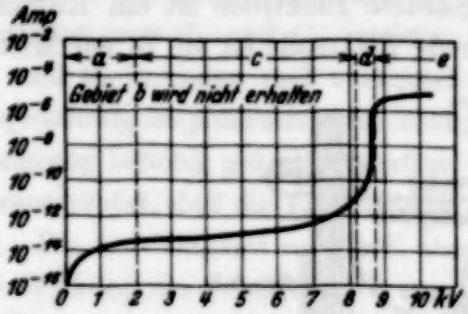


Fig. 3.

Die Unterteilung des Spannungsbereiches *c*—*d* in *c* und *d* ist in IV 1 und außerdem durch die besonderen Erscheinungen, die nur im Bereiche *d* auftreten (siehe IV 2 und IV 4), begründet. Der Knick des Stromspannungsanstieges beim Übergang von *d* nach *e* ist unabhängig von der Stärke der künstlichen Ionisierung, also von der Größe i_0, und liegt in Luft ($R = 2$ cm, $r = 0{,}025$ cm, $l = 4$ cm) stets bei 10^{-6} Amp. Der Stromanstieg in *d* umfaßt deshalb je nach der Größe von i_0 (10^{-15} bis 10^{-10} Amp.) mehr oder weniger Zehnerpotenzen. Das Umbiegen des in *d* sehr steilen Stromspannungsanstieges beim Übergang von *d* nach *e* zu nochmaligem ganz flachen Ansteigen in *e* ist sehr bemerkenswert und kann nur durch einen sehr plötzlich einsetzenden besonderen Vorgang, sicher durch plötzlich stark auftretende Raumladung, verursacht sein. Vom Anfang des Bereiches *e* an ist die Entladung raumlade beschwert. Im Anfang des Bereiches *e* wurden die Messungen abgebrochen. Die Fortsetzung der Stromspannungskurven nach größeren Spannungen hin bis zum Durchschlag ist bereits gemessen[1]).

[1]) E. Uhlmann, Arch. f. Elektrot. **23**, 324, 1930.

2. Bei den ersten Versuchen, Stromspannungskurven aufzunehmen, wurde nicht künstlich ionisiert. Die Funkenstrecke war gegen Außenluft dicht abgeschlossen und mit Phosphorpentoxyd gut getrocknet. Die Stromspannungscharakteristik konnte dann sowohl bei positivem wie bei negativem Draht erst vom letzten Drittel des Bereiches *c* an aufgenommen werden. Die Aufladung des Elektrometers und die Ausschläge des Galvanometers waren zunächst sehr ungleichmäßig, mitunter wurden plötzliche sehr große Stromstöße beobachtet. Bei bestimmter Spannung (Anfang des Bereiches *d*) erfolgte plötzlich bei wenigen Volt Spannungssteigerung ein Stromanstieg von 10^{-15} bis 10^{-6} Amp. Im Bereiche *e* sind die Galvanometerausschläge wieder sehr ruhig und konstant. Das Zustandekommen des Stromes und die ungleichmäßige Aufladung des Elektrometers noch im Bereiche *c* ohne künstliche Ionisierung beruht auf Ionisierung durch Höhenstrahlung und wird in IV 2 erläutert. Die manchmaligen großen Ausschläge sind vermutlich im Metall eingeschlossenen Gasblasen zuzuschreiben. Sie wurden festgestellt bei Drähten aus Cu, Au und V 2 A-Stahl und verschwanden, wenn mit einem Draht längere Zeit gearbeitet wurde.

3. Um einen größeren Teil des Stromspannungsanstieges nach kleineren Spannungen hin zu erfassen, wurden nun in der Funkenstrecke künstlich Elektrizitätsträger erzeugt. Es wurden durch ultraviolette Bestrahlung, etwas über die ganze Länge des isolierten Zylinderstückes, an der Draht- bzw. Zylinderoberfläche gleichmäßig verteilt, Elektronen ausgelöst. Am isolierten Zylinderstück waren deshalb je 120° versetzt, drei Spalte ausgefräst und jedem Spalt gegenüber in dem Schutzzylinder Quarzlinsen mit 3,5 cm Brennweite verschiebbar eingesetzt. Durch Quarzlinse und Spalt wurden am Draht bzw. an den drei Zylindersegmenten drei strahlende Rohre abgebildet. Durch Verschieben der Linsen war es bei 3,5 cm Brennweite möglich, den Draht so stark zu bestrahlen, daß an Draht und isoliertem Zylinderstück annähernd eine gleiche Zahl von Elektronen ausgelöst wurde. Als Strahlungsquelle wurden anfänglich drei Uviollampen verwendet. Vor Beginn der Messung wurde Draht und Zylinder mit feinstem Schmirgel (Rouge) abgeschmirgelt und mit absolutem Alkohol abgewaschen. War die Funkenstrecke geschlossen, wurde mit den Messungen einige Tage gewartet, um die Trocknung durch Phosphorpentoxyd wirksam werden zu lassen. Durch die Bestrahlung mit den Uviollampen konnte dann die Stromspannungskurve bei positivem und bei negativem Draht vom Beginn des Gebietes *c* an aufgenommen werden, der Strom bei Beginn der Stoßionisation also gemessen werden. Es zeigte sich jedoch, daß die Aufnahme des ganzen Stromspannungsanstieges nur ein einzigesmal möglich war bzw. jedes-

mal wieder, nur dann, wenn der Draht bzw. der Meßzylinder bei positivem bzw. bei negativem Draht inzwischen frisch abgeschmirgelt war. Bei positivem Draht wandern die Elektronen vom Zylinder zum Draht. Für die Größe i_0 ist also die lichtelektrische Empfindlichkeit des Zylinders aus Cu, bei negativem Draht dagegen die lichtelektrische Empfindlichkeit des Drahtes maßgebend. War der Stromspannungsanstieg einmal bis „*e*" aufgenommen, so war es nicht mehr möglich, auch nach Tagen nicht, bis zu Spannungen weit in „*c*" einen Strom festzustellen. Es gelang erst wieder, immer wieder nur einmal, nach neuem Abschmirgeln des Drahtes bzw. des Meßzylinders. Diese Erscheinung wurde festgestellt beim Zylinder aus Cu und bei Drähten aus Cu, Au und V 2 A-Stahl als Elektroden.

Weiterhin wurde festgestellt, daß bei längerer Belastung der Funkenstrecke mit Spannungen des Bereiches „*d*", und nur des Bereiches „*d*", der solcher Spannung zugehörige Strom sehr stark zeitabhängig war und, anfänglich sehr rasch, absank auf einen erst nach über einer Stunde erreichten bis zu 90% kleineren Endwert.

Diese Abhängigkeit, erstens der lichtelektrischen Empfindlichkeit der Elektroden bei kleinen Spannungen des Gebietes „*a*" von vorhergehender Belastung mit den großen Spannungen der Gebiete „*d*" und „*e*", zweitens des Stromes während der Belastung mit Spannungen des Gebietes „*d*" wird in IV 4 näher ausgeführt.

Bei den weiteren Messungen wurde mit Quarzlampe bestrahlt, um den Strom vor Beginn der Stoßionisation stets messen zu können. Wegen sehr großer Temperaturabhängigkeit des Stromspannungsanstieges der Gebiete „*d*" und „*e*" wurde mittels eines in ein geerdetes Eisenrohr eingebauten Heizdrahtes die Temperatur der Funkenstrecke selbsttätig auf $32^0 \pm {}^1/_2{}^0$ gehalten. Wahrscheinlich besteht ein Zusammenhang mit der von W. Christoph und W. Hanle[1]) beim Zählrohr, das ja, wie später gezeigt wird, im Gebiete „*d*" arbeitet, festgestellten Temperaturabhängigkeit. Die Quarzlampe, mit der bestrahlt wurde, lag an einer Batterie. Lampenspannung und Strom erreichten, etwa 1 Stunde nach Einschalten, einen konstanten Wert und waren bei allen Messungen gleich. $i_L = 3{,}4$ Amp. $u_L = 33$ Volt. Bei allen folgenden Messungen wurde nun, bevor mit der Aufnahme der Stromspannungskurve begonnen wurde, die Funkenstrecke längere Zeit mit einer Spannung des Gebietes „*e*" belastet, bis die große Lichtempfindlichkeit der frisch abgeschmirgelten Elektroden verschwunden und i_0 von nun ab konstant war (Einschränkung, siehe IV 4).

---

[1]) W. Christoph u. W. Hanle, Phys. ZS. **34**, 641, 1933.

IV. Hauptversuche.

1. a) In den Hauptversuchen im Gebiet *c* und *d* aufgenommene Stromspannungsanstiege sind in Fig. 4 dargestellt. +: Draht = Anode, —: Draht = Kathode, Luft getrocknet, isolierter Zylinder aus Cu, $R = 2$ cm, $l = 4$ cm, Draht aus Pt, $r = 0{,}025$ cm. Der Strom ist in logarithmischem Maßstab aufgetragen. Es besteht ein großer Unterschied zwischen dem Stromspannungsanstieg bei positivem und dem bei negativem Draht. Ganz allgemein wurde festgestellt, daß der Stromspannungsanstieg bei positivem Draht viel eindeutiger und genauer zu messen ist und die Stromspannungswerte sicherer wiederholt gleich erhalten werden können. Der Stromspannungsanstieg bei negativem Draht kann nur bis zum Gebiete „*d*" eindeutig und genau gemessen und wiederholt gleich erhalten werden. Zur Prüfung, ob oder wieweit die Townsend-Theorie im inhomogenen Feld das Anwachsen des Stromes zu erklären vermag, wurde der Stromspannungsanstieg nach ihr berechnet.

Solange $\beta = 0$, gibt die Townsend-Theorie für die Stromvermehrung im homogenen Feld die Gleichung: $i = i_0 e^{\alpha d}$.

Für die Stromvermehrung im inhomogenen Feld der koaxialen Zylinderanordnung erhält man die Gleichung

$$i = i_0 e^{\int_r^R \alpha \, dx}.$$

Für die Ionisierungszahl α, die elektrische Feldstärke E und den Druck p hat Townsend folgende Beziehung angegeben:

$$\frac{\alpha}{p} = f\left(\frac{E}{p}\right).$$

Die Feldstärke E und damit α ist bei der koaxialen Zylinderanordnung eine Funktion von $x \cdot E(x) = \dfrac{U}{x \cdot \ln \dfrac{R}{r}}$.

Um für eine Spannung U den Strom i bestimmen, also das Integral $\int_r^R \alpha \, dx$ lösen zu können, muß eine Funktion $\alpha = f(E)$ für $p = \text{const}$ gefunden werden, die für den ganzen Feldstärkebereich, den der Entladungsraum für diese Spannung U umfaßt, gültig ist.

In Luft wurden für verschiedene Bereiche von E/p α/p-Werte von Townsend[1]), Paavola[2]), Masch[3]) und Sanders[4]) gemessen. Für Werte von E/p von 20 bis 36,5 gibt Sanders[4]) die Funktion $\alpha/p = f(E/p)$ als die e-Funktion:

$$\frac{\alpha}{p} = 2{,}67 \cdot 10^{-8} \cdot e^{\frac{0{,}35}{p} \cdot E}$$

an. Für Werte von E/p von 36,5 bis 120 läßt sich die Funktion $\alpha/p = f(E/p)$ als die quadratische Funktion

$$\frac{\alpha}{p} = \frac{1{,}35}{10^4}\left(\frac{E}{p} - 28{,}8\right)^2$$

gut darstellen.

Da der Entladungsraum sowohl den Feldstärkebereich der e-Funktion als den der quadratischen Funktion umfaßte, mußte das Integral $\int_r^R \alpha \, dx$ in $\int_r^{r_x} \alpha_1 \, dx + \int_{r_x}^R \alpha_2 \, dx$ unterteilt und r_x für jeden Spannungswert bestimmt werden.

Die Gleichung lautet also

$$i = i_0 \cdot e^A,$$

wobei

$$A = \int_r^{r_x} \alpha_1 \, dx + \int_{r_x}^R \alpha_2 \, dx.$$

i_0, der Sättigungsstrom, konnte, wie bereits erwähnt, nicht gemessen werden. Es zeigte sich, daß bei einer Spannung, bei der nach der Townsend-Theorie die Elektronenvermehrung durch Stoß beginnt, der Strom einen konstanten Wert noch lange nicht erreicht hat. Bei positivem Draht ist bei gleichen Spannungen der Stromanstieg am Ende des Gebietes „a" noch steiler als bei negativem Draht (Fig. 6). Die Möglichkeit der Elektronen, zur Kathode zurückzudiffundieren, ist des schwächeren Feldes am Zylinder wegen größer. Auch Paavola[5]) und Sanders[6]) erreichten keine Sättigung bei ihren Messungen. Um den theoretischen Stromspannungsanstieg $i = i_0 \cdot e^A$ mit dem gemessenen vergleichen zu können, muß das Fehlen der Sättigung berücksichtigt werden. Aus einer geschätzten, in Fig. 6 eingetragenen Fortsetzung des Stromspannungsanstieges im Spannungsbereich ohne Stoß-

[1]) W. O. Schumann, Elektrische Durchbruchfeldstärke von Gasen, S. 123. — [2]) M. Paavola, Arch. f. Elektrot. **22**, 443, 1929. — [3]) K. Masch, ebenda **26**, 587, 1932. — [4]) F. H. Sanders, Phys. Rev. **41**, 667, 1932. — [5]) M. Paavola, Arch. f. Elektrot. **22**, 443, 1929. — [6]) F. H. Sanders, Phys. Rev. **41**, 667, 1932.

ionisation „a" nach „c" und „d" hinein, wurde jeweils der Strom bestimmt, der ohne Stoßionisation bei einer bestimmten Spannung gemessen würde. Dieser wurde als i_0 in $i = i_0 \cdot e^A$ eingesetzt. Die so erhaltene, ebenfalls in Fig. 4 eingetragene $i = i_0 \cdot e^A$-Kurve deckt sich in „c" sehr gut mit dem bei negativem Draht gemessenen Stromspannungsanstieg. In „d", von 9000 Volt an in Fig. 4, wird der gemessene Stromspannungsanstieg sehr viel steiler. Der bei positivem Draht gemessene Stromspannungsanstieg deckt sich nicht mit der berechneten $i = i_0 \cdot e^A$-Kurve. Die bei Berücksichtigung der fehlenden Sättigung erhaltene $i = i_0 \cdot e^A$-Kurve für den Stromspannungsanstieg bei positivem Draht ist in Fig. 4 nicht eingezeichnet, sie ist entsprechend dem steileren Ansteigen des Stromes am Ende des Gebietes a (Fig. 6) steiler als die $i = i_0 \cdot e^A$-Kurve für den Stromspannungsanstieg bei negativem Draht. Der in „c" bei positivem Draht gemessene Stromspannungsanstieg ist aber sogar flacher als die $i = i_0 \cdot e^A$-Kurve bei negativem Draht. Wahrscheinlich ist die größere Anlagerungsmöglichkeit der Elektronen, die vom Zylinder weg erst durch das ausgedehnte schwache in das erst nahe am Draht stark werdende Feld wandern, die Ursache. Das Gebiet „d" liegt bei positivem Draht in Luft bei niedrigeren Spannungen, der Stromanstieg in ihm ist sehr viel steiler als bei negativem Draht.

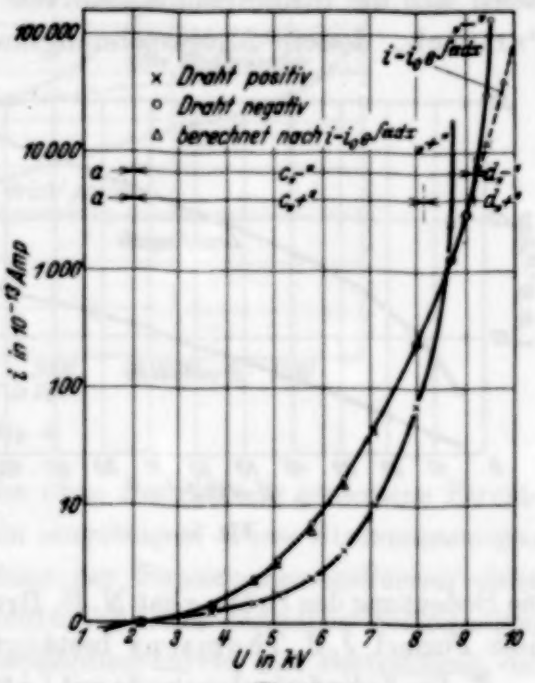


Fig. 4.

b) Der Stromspannungsanstieg im Gebiet a. Der Stromspannungsanstieg unterhalb der Spannung, bei der Stoßionisation beginnt, wurde von der Spannung 0 bei positivem und bei negativem Draht genau gemessen und ist von 0 bis 100 Volt in Fig. 5, von 0 bis 5000 Volt in Fig. 6 dargestellt. Es zeigt sich auch in diesem Spannungsbereich ein großer Polaritätsunterschied. Durch die Diffusionsformel von J. J. Thomson[1])

$$i = N \cdot e \frac{\lambda \cdot u \cdot E}{D + \lambda \cdot u \cdot E},$$

[1]) L. Graetz, Handb. d. Elektrizität u. d. Magnetismus **3**, 1.

wobei N = Zahl der pro Flächen- und Zeiteinheit emittierten Elektronen,
e = Ladung eines Elektrons,
λ = Schichtdicke, innerhalb der die Adsorption der Elektronen stattfindet,
u = Beweglichkeit der Molionen,
D = Diffusionskoeffizient,
E = Feldstärke, bei der i gemessen,

lassen sich die Stromspannungskurven des Gebietes *a* nicht wiedergeben. Partzsch, dessen Stromspannungskurven sich ebenfalls durch diese Diffusionsformel J. J. Thomsons nicht wiedergeben lassen, vermutet, daß die Elektronenaffinität des Gases nicht vernachlässigt werden darf[1]). Heute gibt J. J. Thomson diese Diffusionsformel in genau gleichem Aufbau, aber mit neuen Größen an[2]):

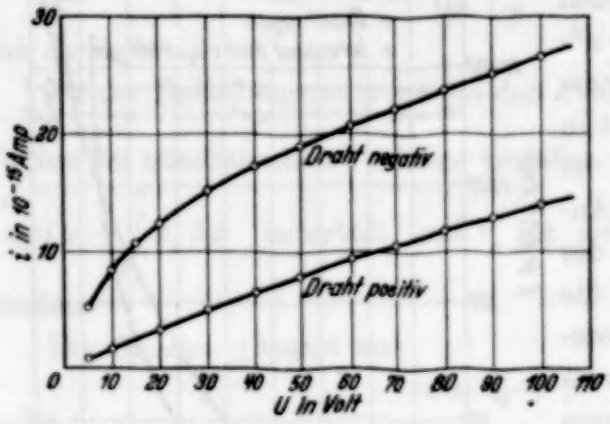


Fig. 5.

$$i = J_0 \frac{\sqrt{6\pi} \cdot k \cdot E}{c + \sqrt{6\pi} \cdot k \cdot E}.$$

Die Bedeutung der Größe c hat N. E. Bradbury, der bei niedrigen Drucken diese Formel J. J. Thomsons bestätigt findet, untersucht[3]).

2. *Die Zylinderfunkenstrecke mit Luft von Atmosphärendruck als Zählrohr.* Wie ich bereits erwähnte, konnte ich auch ohne ultraviolette Bestrahlung vom letzten Drittel des Gebietes „*c*" an zu höheren Spannungen Ströme messen. Elektrometeraufladung und Galvanometerausschlag zeigten Stromstöße an. Das zeitliche Auflösungsvermögen der verwendeten Meßinstrumente war aber zu klein, um diese Stromstöße genau untersuchen zu können. Mit der Braunschen Rohrmeßanordnung von G. Medicus[4]), mit der Ströme von 10^{-8} bis 10^{-6} Amp. gemessen werden konnten (Cu = 0,5 mm/Volt, $r = 10^8$ bis $10^9\ \Omega$), stellte G. Medicus bei Spannungen am Zylinderkondensator von 8806 bis 8837 Volt fest, daß Zahl und Art dieser Stoßausschläge die gleichen sind, wie sie mit einem Zählrohr, dessen Entladung durch die Quanten der Höhenstrahlung ausgelöst wird, erhalten werden[4]). Der in

[1]) A. Partzsch, Ann. d. Phys. **44**, 556, 1914. — [2]) J. J. Thomson u. G. P. Thomson, Conduction of Electricity trough Gases **1**, 466. — [3]) N. E. Bradbury, Phys. Rev. **40**, 980, 1932. — [4]) G. Medicus, ZS. f. Phys. **74**, 350, 1932.

der Zylinderfunkenstrecke ohne Bestrahlung bei Luft von Atmosphärendruck bei Spannungen des Gebietes *d* erhaltene Strom ist also durch Quanten der Höhenstrahlung verursacht. Der Schluß, daß der bei niedrigeren Spannungen, noch des Gebietes *c*, mit dem Elektrometer gemessene Strom ohne Bestrahlung genau so durch die Quanten der Höhenstrahlung verursacht ist,

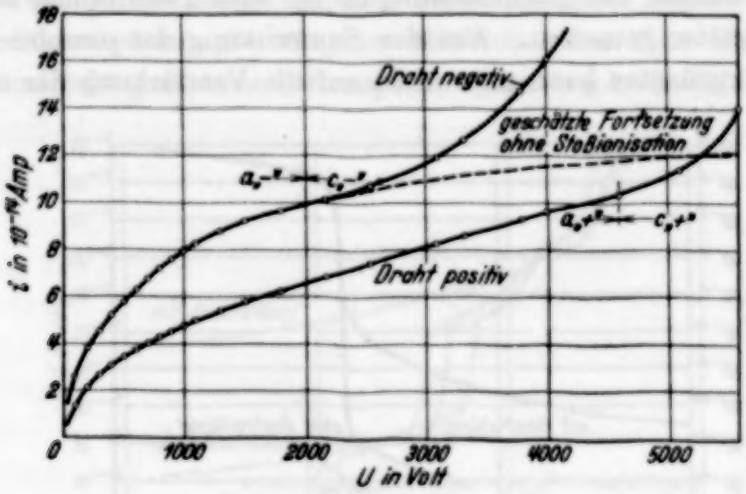


Fig. 6.

ist sicher berechtigt. In Fig. 7 ist der ohne Bestrahlung gemessene Stromspannungsanstieg bei positivem Draht eingetragen. Diese Strommessungen ohne Bestrahlung, also die Aufnahme der Stromspannungskurven eines Zählrohres bei Atmosphärendruck, führte ich unter denselben Bedingungen durch, wie die Aufnahme der Stromspannungskurven mit Bestrahlung, die in Fig. 4 und 10 dargestellt sind. Zum Vergleich ist in Fig. 7 die in Fig. 4 und 10 dargestellte Stromspannungskurve für positivem Draht mit Bestrahlung nochmals eingetragen. Der Strom ist nach obigem aus der Summierung einzelner durch Höhenstrahlquanten verursachter Stromstöße infolge des kleinen zeitlichen Auflösevermögens der Meßinstrumente erhalten. Man sieht aus Fig. 7 das Arbeitsgebiet eines Zählrohres. Die obenerwähnten Ausschläge am Braunschen Rohr erhielt ich bei Spannungen am Zylinderkondensator von 8806 bis 8837 Volt, also Spannungen des Gebietes „*d*". Wegen der Verwendungsmöglichkeit von Instrumenten von geringer Stromempfindlichkeit wird mit dem Zählrohr im Gebiet des steilen Stromanstieges, also im Gebiet „*d*", gearbeitet. Der Knick im Übergang von „*c*" nach „*d*" ist sehr scharf und ausgeprägt. Dies ist wohl die Spannung, die in den Zählrohrarbeiten als Anfangsspannung bezeichnet wird[1]). Die Funkenstrecke arbeitet aber auch bei niedrigeren Spannungen, vermutlich

[1]) G. Medicus, ZS. f. Phys. **74**, 350, 1932.

im ganzen Bereich „c" noch als Zählrohr, nur wird die Verstärkung der primär erzeugten Ionen und Elektronen immer geringer. Die Spannung beim Übergang von „c" nach „d" trotzdem besonders zu bezeichnen, ist sicher berechtigt. Im Gebiete „c" gilt, wie wir aus den Stromspannungskurven bei Bestrahlung sahen, Townsends Stoßtheorie, für Stoßionisation nur der Elektronen. Der Stromanstieg in „c" ohne Bestrahlung wurde mit dem Elektrometer gemessen. Aus der Summierung der einzelnen Stromstöße im Elektrometer kann man nicht auf die Verstärkung der durch die

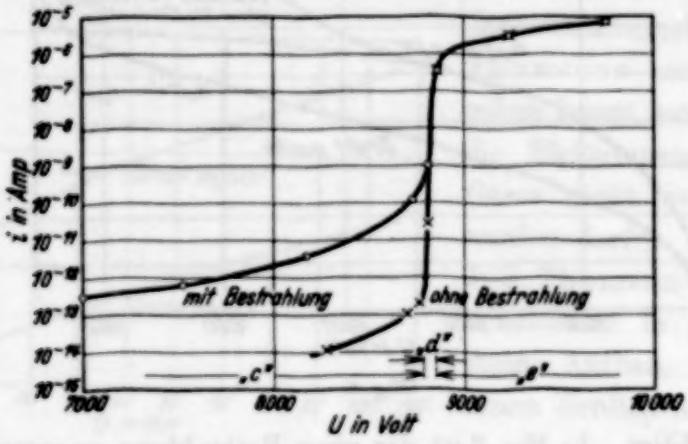


Fig. 7.

Quanten der Höhenstrahlung erzeugten Primärelektronen schließen, da man nicht die Zahl und nicht den Ort der Erzeugung der Primärelektronen kennt. Ob die Verstärkung in „c" Townsends Gesetzen folgt, konnte deshalb nicht geprüft werden. Aus der mit Bestrahlung aufgenommenen Kurve und einer im homogenen Feld durchgeführten Arbeit von B. Zipprich[1]), kann es aber als sicher angenommen werden. Im Gebiete „d" dagegen gelten ganz andere Gesetze. Ob der steilere Stromspannungsanstieg in „d" allein der Volumen- oder Oberflächenionisierung der positiven Ionen oder auch der Oberflächenionisierung durch Photonen zuzuschreiben ist, ist noch keineswegs geklärt. Eine im Gebiet „d" von Emil Greiner[2]) durchgeführte Arbeit spricht für wesentlichen Beitrag von Photonen zur Entladung im Gebiete „d". Versuche, ob auch durch ein im Gebiet „c" arbeitendes Zählrohr [B. Zipprich[1])] ein zweites Zählrohr, dessen Entladungsraum von dem des ersten durch eine nur ultraviolette Strahlung durchlassende Celluloidfolie getrennt ist, mitgenommen wird, wurden leider nicht durchgeführt. Auf die in Späterem beschriebenen nur im Gebiete „d" auftretenden Zeitabhängig-

[1]) B. Zipprich, ZS. f. Phys. **85**, 592, 1933. — [2]) E. Greiner, ebenda **81**, 543, 1933.

keiten IV 4 sei in diesem Zusammenhange hier schon hingewiesen. Die Entladungen in der Funkenstrecke reißen unterhalb der Spannung von 8840 Volt ab[1]). Oberhalb dieser Spannung brennt die Entladung weiter und zwar stabil.

Warum ein Zählrohr bei positivem Draht viel sicherer[2]) arbeitet als bei negativem Draht macht der ohne Bestrahlung bei negativem Draht gemessene Stromspannungsanstieg verständlich. Der ohne Bestrahlung bei negativem Draht gemessene Stromspannungsanstieg ist in Fig. 8 eingetragen.

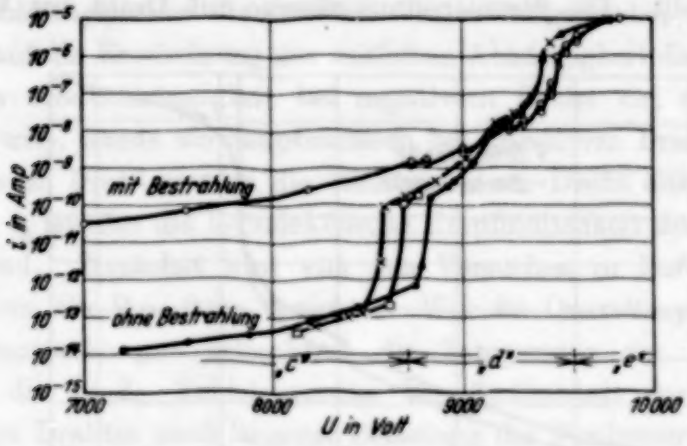


Fig. 8.

Die Stromwerte liegen sehr unregelmäßig und sind bei Wiederholung sehr verschieden. Eine eindeutige Stromspannungskurve konnte nicht erhalten werden.

3. Der Stromspannungsanstieg in Leuchtgas und Wasserstoff. Die Stromspannungskurven wurden mit den Elektroden, Zylinder aus Cu $R = 2$ cm, Draht aus V 2 A-Stahl $r = 0{,}025$ cm, auch in Leuchtgas, und Bombenwasserstoff gemessen. Leuchtgas und Wasserstoff strömten sehr langsam durch die Zylinderfunkenstrecke. In Leuchtgas war bei negativem Draht die Streuung der Stromwerte so groß, daß es nicht möglich war, die erhaltenen Meßpunkte durch eine Kurve wiederzugeben. Bei

[1]) Die Entladungen reißen ab, obwohl im ganzen Stromkreis kein Schutzwiderstand vorhanden ist. Parallel zur Zylinderfunkenstrecke liegt ein Kondensator $C = 4000$ cm. Dies steht in Widerspruch zu der bisherigen Vermutung, daß die Spannung am Zählrohr durch einen, durch den Entladestrom an einem Widerstand entstehenden Spannungsabfall unter die Anfangsspannung herabgedrückt wird und *nur* dadurch das Abreißen zustande kommt. Wahrscheinlich wird das Abreißgebiet durch einen Widerstand nur vergrößert. Durch eine Versuchseinrichtung nach E. Greiner könnte leicht geprüft werden, ob die Entladungen im Anfang des Gebietes *d* ohne jeglichen Widerstand abreißen oder weiterbrennen. — [2]) G. Medicus, ZS. f. Phys. **74**, 350, 1932.

3500 Volt schwankten die Stromwerte zwischen 10^{-8} und 10^{-5} Amp., bei 5000 Volt wurden wiederum nur 10^{-13} Amp. gemessen. Erst die Glimmkurve von 7000 Volt an konnte eindeutig gemessen werden. Der lichtelektrische Strom, der bei Spannungen des Gebietes „*a*" gemessen wurde, sank beim erstmaligen Einströmen von Leuchtgas sehr rasch von 10^{-12} auf 10^{-14} Amp. Weitere Untersuchungen wurden in Leuchtgas nicht vorgenommen.

Die in Wasserstoff aufgenommenen Stromspannungskurven sind in Fig. 9 dargestellt. Die Stromspannungskurve mit Draht aus V 2 A-Stahl

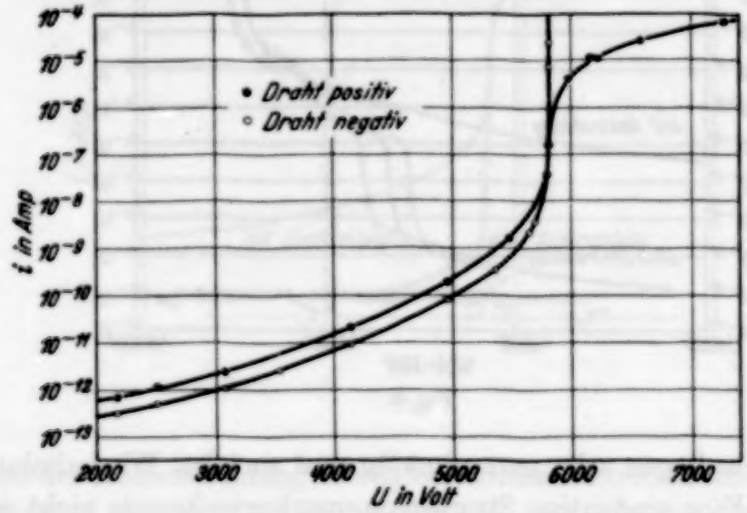


Fig. 9.

$r = 0{,}025$ cm deckt sich völlig mit der mit Draht aus Pt $r = 0{,}025$ cm, der Zylinder ist stets Cu $R = 2$ cm. Im Gegensatz zu den Messungen in Luft laufen die Stromspannungskurven bei positivem und die bei negativem Draht parallel. Die Elektronenaffinität des Wasserstoffs ist kleiner als die der Luft, der Einfluß der Elektronenanlagerung also geringer. Der Übergang von „*c*" nach „*d*" liegt in Wasserstoff in Gegensatz zu Luft bei positivem und bei negativem Draht bei der gleichen Spannung. Die Kurven für positiven und negativen Draht sind ebenfalls im Gegensatz zur Luft im Gebiete „*d*" angenähert gleich steil. Das Gebiet „*e*" konnte ich in Wasserstoff nur bei positivem Draht erhalten. Bei negativem Draht setzt sich der steile Stromanstieg bis über 10^{-4} Amp. fort. Mit dem Gleichrichter war es wegen des inneren Widerstandes des Glühkathodenrohres nicht möglich, zu noch höheren Stromwerten zu kommen. Die Spannung über der Funkenstrecke konnte nicht mehr gesteigert werden, obwohl der Transformator über 10 kV erregt wurde. Die ganze Überspannung lag über dem Glüh-

kathodenrohr. Diese Erscheinung ist vermutlich die gleiche, wie sie G. Medicus beim Zählrohr fand[1]). Die Zylinderfunkenstrecke ist zum „Stabilisator" geworden. Mit einer Hochspannungsmaschine konnte, da ja Schutzwiderstände, wie anfangs erwähnt, bei keiner Messung verwendet wurden, eine wenige Volt höhere Spannung erreicht werden. Es erfolgte ein Durchschlag, der Draht in der Funkenstrecke war abgeschmolzen. Diese Erscheinung wurde sowohl mit dem Draht aus Pt wie aus V 2 A-Stahl erhalten.

4. Zeitabhängigkeiten des Stromes. Im vorhergehenden wies ich schon mehrmals auf die Erscheinung der zeitlichen Abhängigkeit des Stromes hin. Da die Stromzeitabhängigkeit bei negativem Draht viel stärker in Erscheinung tritt, wurde sie hauptsächlich bei negativem Draht untersucht. Bei negativem Draht werden die Elektronen am Draht ausgelöst, für die Größe von i_0 ist also die lichtelektrische Empfindlichkeit des Drahtes ausschlaggebend. Zunächst wird von den Versuchen in Luft, V 2 A-Stahl $r = 0{,}025$ cm, Cu $R = 2$ cm, berichtet. War die Quarzlampe eingebrannt, die Funkenstrecke gut getrocknet, die Temperatur der Funkenstrecke konstant, die große lichtelektrische Empfindlichkeit des frisch abgeschmirgelten Drahtes nach längerer Belastung der Funkenstrecke mit einer Spannung des Gebietes „*c*" auf einen konstanten Wert gesunken und die bekannte geringe Ermüdungserscheinung des lichtelektrischen Stromes nach erstmaligem Anlegen der Spannung abgeklungen, so war im Gebiete „*a*" und „*c*" jedem Spannungswert ein fester Stromwert, der über Stunden konstant blieb, zugeordnet. Von einem bestimmten Spannungswert, dem Beginn des Gebietes „*d*" an, sinkt nun der Strom von einem bei Anlegen der Spannung erhaltenen Wert, bei gleichbleibender Spannung anfänglich rasch ab zu einem Endwert, der erst nach über einer Stunde erreicht wird und bis zu 90% unter dem Anfangswert liegt. Da nach 5 Minuten der Strom bereits über 80% des ganzen Abfalles gesunken war, war es nicht möglich, durch rasches Messen der Stromspannungskurve den Einfluß des zeitlichen Abfalls des Stromes auf die Kurve auszuschalten. In Fig. 10 ist der bis 9000 Volt in Fig. 4 eingetragene Stromspannungsanstieg für positiven und negativen Draht, allerdings mit anderen Werten von i_0, bis ins Gebiet *e* hinein fortgesetzt. Die Funkenstrecke blieb mit jedem in Fig. 10 bei negativem Draht eingetragenen Spannungswert eine Stunde lang belastet. Erst dann wurde die Spannung wieder gesteigert. Der einer Spannung zugehörige Anfangs- und Endstromwert ist in Fig. 10 eingetragen. Endwerte der

[1]) G. Medicus, ZS. f. techn. Phys. 14, 8, 1933.

niederen wurde mit Anfangswert der höheren Spannung verbunden. Im Gebiete „e" ist dieses zeitliche Absinken des Stromes wieder wesentlich geringer. Dieses zeitliche Absinken des Stromes i bei einer Belastung der Funkenstrecke mit einer Spannung des Gebietes „d" während dieser Belastung ist in Fig. 11 eingetragen.

Um den gemessenen Stromspannungsanstieg mit dem nach der Townsend-Theorie berechneten vergleichen zu können, muß der Gleichung $i = i_0 e^{\int \alpha \, dx}$ wegen die Forderung erfüllt sein, daß i_0 über den ganzen Stromspannungsanstieg konstant bleibt. i_0, d. h. der bei einer Spannung,

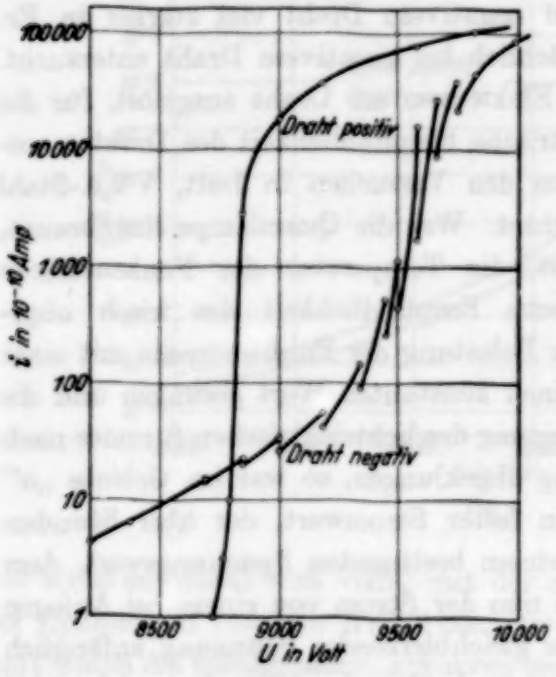


Fig. 10.

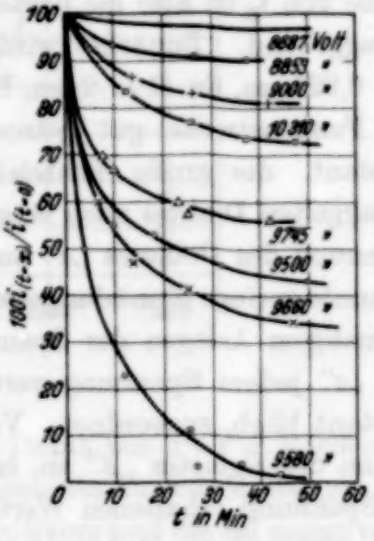


Fig. 11.

bei der Stoßionisation noch nicht vorhanden ist, gemessene lichtelektrische Strom, die oben besprochene fehlende Sättigung also ausgenommen, ist konstant bis zum Gebiet „d". Von der gleichen Spannung ab, bei der i, also der dieser Spannung zugehörige Strom, zeitabhängig wird, wird auch i_0 zeitabhängig, d. h. man erhält nach der Belastung der Funkenstrecke mit dieser Spannung i_0', das erst nach bestimmter Zeit wieder gleich i_0 wird. Die Untersuchung wurde in folgender Weise durchgeführt: Bei der Spannung U_A, bei der noch keine Stoßionisation stattfindet, wird i_0 gemessen. Nun wird eine höhere Spannung U_{B1} an die Funkenstrecke geschaltet und die Funkenstrecke eine Stunde lang mit dieser Spannung U_{B1} belastet und dabei i gemessen. Nach einer Stunde wird U_{B1} abgeschaltet, die Funken-

strecke kurz geerdet und U_A wieder angeschaltet und i_0' gemessen. Erst wenn i_0' wieder gleich i_0 ist, wird die gleiche Messung mit einer Spannung $U_{B2} > U_{B1}$ durchgeführt und so fort bis Spannungen U_B bis ins Gebiet „e". U_A war bei allen Messungen dieser Gruppe (*Luft und Draht aus* V 2 A-*Stahl*) gleich 2170 Volt. i_0' konnte, da die Kondensatoren C_1 und C_2 keine merkbare Nachladung besaßen, bereits 1 bis 2 Minuten nach Abschalten von $U_{B1,2,3\ldots}$ gemessen werden. In Fig. 12 ist i_0' in Abhängigkeit von t dargestellt. Die Belastungsspannung U_B ist Parameter. Nach Belastung der Funkenstrecke mit Spannungen U_B bis $U_B = 8680$ Volt, also dem Beginn des Gebietes „d" ist $i_0' = i_0$ und zeitunabhängig. Der Vergleich mit der Townsend-Theorie

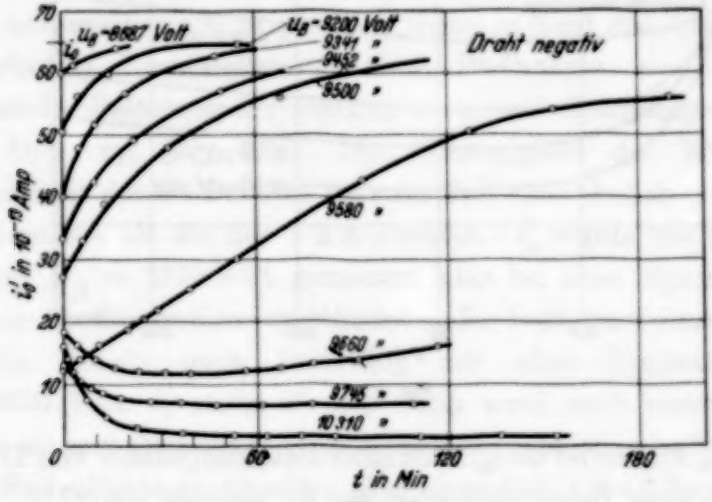


Fig. 12.

war somit berechtigt. Nach Belastung mit höheren Spannungen U_B wird i_0' immer kleiner als i_0 bis zu 80% und steigt zunächst vom Zeitpunkt 0 an sofort wieder an zu einem Endwert, dem Wert von i_0, den es nach immer späterer Zeit, bis nach erst 2 Stunden erreicht. Nach Belastung der Funkenstrecke mit $U_B = 9580$ Volt, dem Beginn des Gebietes „e", wird der zeitliche Verlauf von i_0' ein anderer. i_0' steigt auch sofort wieder an, aber viel langsamer und zunächst linear mit der Zeit, strebt auch einem Endwert zu, der aber kleiner ist als i_0. Der weitere Verlauf wurde nicht verfolgt. Tags darauf wurde bei der Spannung U_A wieder i_0, der Wert vor der Belastung gemessen. Nach Belastung der Funkenstrecke mit noch größeren Spannungen steigt i_0' vom Zeitpunkt 0 an nicht mehr gleich an, sondern fällt zunächst rasch weiter ab, erreicht, z. B. nach der Belastung mit $U_B = 10310$ Volt, nach 2 Stunden seinen kleinsten Wert, 2% von i_0 und wird nun ganz langsam wieder größer. Nach mehr als 12 Stunden wurde bei der Spannung U_A wieder i_0 gemessen. Der zeitliche Verlauf des i_0' nach der Belastung der

Funkenstrecke mit $U_B = 9580$ Volt setzt sich anscheinend aus dem Verlauf nach Belastung mit $U_B <$ als 9580 und dem Verlauf nach Belastung mit $U_B >$ als 9580 zusammen. Es scheinen zwei verschiedene Vorgänge zu wirken.

Weiter untersuchte ich den zeitlichen Verlauf von i_0' nach einer Belastung der Funkenstrecke mit $U_B = 10310$ Volt in Abhängigkeit von der Zeitdauer der Belastung. Bisher war die Zeitdauer der Belastung einheitlich 60 Minuten. Das Ergebnis ist in Fig. 13 dargestellt. Nach einer Belastungsdauer von einer Minute sinkt i_0' bei der Spannung U_A auf ein Minimum, das

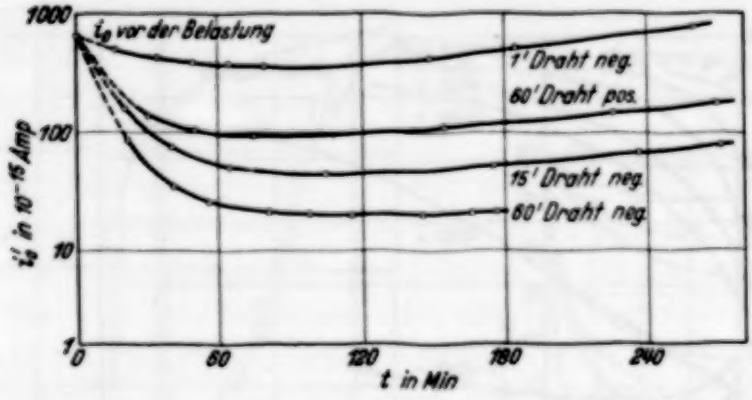


Fig. 13.

bereits um 48 % kleiner ist als i_0, nach einer Belastungsdauer von 15 Minuten um 94 %, nach einer Belastungsdauer von 60 Minuten um 97 %. Von der Dauer der Belastung ist nur die Größe des Minimums von i_0' abhängig, dagegen nicht der Charakter des zeitlichen Verlaufes. Der Draht war bei allen Messungen dieser Gruppe negativ. In Fig. 13 ist auch der zeitliche Verlauf von i_0' nach einer einstündigen Belastung der Funkenstrecke mit einer Spannung $U_B = 10310$ Volt bei positivem Draht eingetragen. Bei positivem Draht ist für i_0 die lichtelektrische Empfindlichkeit des Zylinders aus Cu maßgebend. Der zeitliche Verlauf ist der gleiche wie bei negativem Draht, nur ist der Abfall des i_0' geringer, nur 86 %. Diese Zeitabhängigkeiten des i_0' nach der Belastung der Funkenstrecke mit Spannungen des Gebietes „*d*" und „*e*" treten auch auf, wenn die Elektroden nicht bestrahlt werden und treten ebenfalls auf, wenn nach der Belastung der Funkenstrecke mit einer Spannung U_B keine Spannung U_A an die Funkenstrecke geschaltet wird, die Funkenstrecke also geerdet bleibt. Man erhält dann bei Wiedereinschaltung von U_A und Bestrahlung genau die gleiche, auch zahlenmäßig die gleiche i_0'-Kurve, die bei dauernder Bestrahlung und bei Einschalten von U_A gleich nach Abschalten von U_B gemessen wurde. Man erhält nicht

mehr die i_0'-Kurve vom Zeitpunkt 0, also vom Zeitpunkt des Abschaltens von U_B an, sondern nur mehr von einem Zeitpunkt t an, der der Zeit zwischen Abschalten von U_B und Einschalten von U_A und Bestrahlung entspricht.

Wird in irgendeinem Zeitpunkt der i_0'-t-Kurven der Fig. 13 die Messung des i_0' unterbrochen und neuerdings die Spannung $U_B = 10310$ Volt an die Funkenstrecke geschaltet und dann bei der Spannung U_A i_0' weiter gemessen, so nimmt i_0' neuerdings den gleichen Verlauf wie nach erstmaliger Belastung, vom Zeitpunkt 0 an. i_0' ist also durch die nochmalige Belastung wieder zum ersten Wert angestiegen und sinkt nun wieder zum gleichen Minimum.

Nun untersuchte ich in gleicher Weise in Luft die Abhängigkeit der lichtelektrischen Empfindlichkeit eines Pt-Drahtes, $r = 0{,}025$ cm, von vorhergehender Belastung der Funkenstrecke mit Spannungen U_B und ihre zeitliche Änderung (Fig. 14). Die Abhängigkeit der lichtelektrischen Empfindlichkeit des Pt-Drahtes ist zum Teil eine ähnliche, zum Teil aber eine ganz andere als die des V 2 A-Drahtes. i_0' wurde wie in der vorigen Gruppe bei $U_A = 2170$ Volt gemessen, also bei einer Spannung, bei der noch keine Stoßionisation stattfindet. In Luft, mit einem Draht aus V 2 A-Stahl, kehrte nach Belastung mit allen Spannungen U_B bis $U_B = 10310$ Volt, i_0' stets wieder, wenn auch nach verschieden langen Zeiten, zu ein und demselben Wert i_0 zurück. Das ist in Luft mit Pt-Draht nicht der Fall. Hatte ein i_{01}' einen über lange Zeit, 1 bis 2 Tage, konstanten, wenn auch von i_0 verschiedenen Wert erreicht, wurde an die Funkenstrecke die nächste Belastungsspannung U_B geschaltet und nach Abschalten dieser Spannung U_B bei der Spannung U_A i_{02}' gemessen. Alle erreichten, nach verschiedenen Belastungen verschiedenen Endwerte von i_0' sind ohne neue Belastung über lange Zeit (mehrere Tage), also auch nach $U_A = 0$ und Bestrahlung $= 0$ konstant. In Fig. 14 ist $i_{0123\ldots}'$ fortlaufend nach verschiedenen, jeweils 60 Minuten dauernden Belastungen bis $U_B = 10310$ Volt, abhängig von t, aufgetragen. Vor jeder neuen Belastung wurde ein über mehrere Stunden konstanter Wert von i_0' abgewertet. Vor jeder neuen Belastung hatte man also nach obigem ein neues, immer wieder anderes i_0. Da sich die zeitliche Änderung von i_0' zum Teil über mehrere Stunden erstreckte, ist in Fig. 14 des Platzes wegen der zeitliche Verlauf des i_0' teilweise unterbrochen und gleich der konstante Wert, den dieses i_0' erreichte und bei dem die Funkenstrecke neu belastet wurde, angeschlossen. Z. B. zwischen p und q und r und s. Zwischen b und c, d und e usw. war die Funkenstrecke jeweils 60 Minuten lang mit den dort angegebenen Spannungen U_B belastet.

Nach Belastung der Funkenstrecke mit immer größeren Spannungen U_B oder nach wiederholter Belastung mit gleicher Spannung U_B, wird von $U_B = 8690$ bis $U_B = 9660$ Volt sowohl der gleich nach Einschalten der Spannung U_A gemessene Anfangswert des i_0' wie der konstante Endwert immer kleiner. Die lichtelektrische Empfindlichkeit sinkt und erholt sich nicht mehr, auch nicht nach Tagen. Nach einer Belastung mit der Spannung $U_B = 9745$ Volt ist i_0'' plötzlich sehr viel größer, der Anfangswert über 2000%, der nach zwei Tagen gemessene, konstante Endwert sogar über

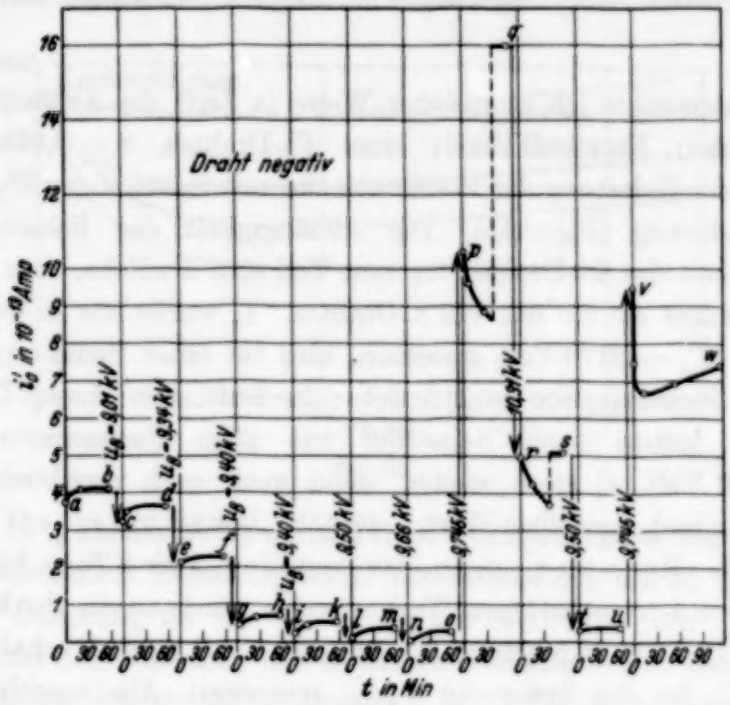


Fig. 14.

3000%. Belastung mit noch größerer Spannung U_B, z. B. mit $U_B = 10310$ Volt, setzt die lichtelektrische Empfindlichkeit wieder merklich herab. Eine Belastung mit $U_B = 9500$ Volt verringert die lichtelektrische Empfindlichkeit des Pt-Drahtes weiter auf den, nach dieser Spannung schon früher gemessenen ganz kleinen Wert. Nochmalige Belastung mit $U_B = 9745$ Volt macht den Pt-Draht sofort wieder 20mal lichtempfindlicher. Mehrmalige Wiederholung bringt stets die gleichen Ergebnisse. Diese Tatsache, daß der Endwert der lichtelektrischen Empfindlichkeit des Pt-Drahtes in Luft sehr verschieden sein kann, je nach vorhergegangener Belastung mit einer Spannung U_B, steht, wie schon erwähnt, im Gegensatz zu der Tatsache, daß der Endwert der lichtelektrischen Empfindlichkeit eines

Drahtes aus V 2 A-Stahl in Luft unabhängig ist von der Spannung U_B, mit der die Funkenstrecke zuvor belastet war.

Dagegen ist der zeitliche Verlauf des $i'_{0\,1,2\ldots}$, also der lichtelektrischen Empfindlichkeit des Pt-Drahtes in Luft, nach vorhergegangener Belastung mit einer Spannung U_B, sowie die Abhängigkeit der Art des zeitlichen Verlaufs von der Größe der Spannung U_B bei den gleichen Spannungen U_B sehr ähnlich der des V 2 A-Stahldrahtes in Luft, ausgenommen die eben besprochene große Abhängigkeit des Anfangs- und erreichten Endwertes von i'_0 von dem Wert der vorhergegangenen Belastungsspannung.

Andererseits ist das Ergebnis, daß der ohne neue Belastung über Tage konstant bleibende Endwert der lichtelektrischen Empfindlichkeit des Pt-Drahtes in Luft sehr verschieden sein kann, je nach der Größe der Spannung U_B, mit der die Funkenstrecke vorher belastet war, sehr ähnlich dem Ergebnis, das in Wasserstoff mit Pt-Draht, $r = 0{,}025$ cm, erhalten wurde (Fig. 15). Dies läßt vermuten, daß diese Erscheinung durch Wasserstoff, der im Pt-Draht absorbiert ist, verursacht wird. Die Stromspannungscharakteristik, die in Luft mit diesem Pt-Draht als Hochspannungselektrode erhalten wurde, deckt sich aber völlig, sowohl die bei negativem wie die bei positivem Draht, mit der in Luft mit V 2 A-Stahldraht. Die Abhängigkeit der lichtelektrischen Empfindlichkeit änderte sich nicht, nachdem die Funkenstrecke, während der Pt-Draht glimmte, mehrmals evakuiert und mit frischer Luft gefüllt wurde, obwohl, wie schon früher festgestellt, bei diesen Spannungen auftretende große Stromstöße Austritt von Gasblasen aus dem Metall vermuten lassen. Zu dem Ergebnis, daß die lichtelektrische Empfindlichkeit des Pt-Drahtes in Luft nach einer Belastung der Funkenstrecke mit einer Spannung U_B über 3000% größer als nach der Belastung mit einer anderen Spannung U_B und ohne neue Belastung lange Zeit konstant sein kann, muß noch einmal in Erinnerung gebracht werden, was zu Beginn der Arbeit erwähnt ist (III 3), daß ein frisch abgeschmirgelter Cu- oder Au- oder V 2 A-Stahldraht unmittelbar nach dem Einsetzen in die Funkenstrecke sehr große lichtelektrische Empfindlichkeit besitzen, die aber, nach dem ersten Glimmen des Drahtes verschwunden ist und erst wieder nach neuem Abschmirgeln erhalten werden kann. Alle Untersuchungen mit V 2 A-Draht als Innenelektrode, auch die Untersuchungen der lichtelektrischen Empfindlichkeitsänderungen wurden erst durchgeführt, wenn ein konstanter Endwert der lichtelektrischen Empfindlichkeit erreicht war. Die lichtelektrische Empfindlichkeit des frisch abgeschmirgelten und eingezogenen Pt-Drahtes in Luft war in der gleichen Größenordnung, wie sie nach der Belastung der

Funkenstrecke mit der Spannung $U_B = 9745$ Volt wieder erreicht wurde. Beim Pt-Draht ist es also möglich, durch Belastung der Funkenstrecke mit der Spannung $U_B = 9745$ Volt die lichtelektrische Empfindlichkeit des frisch abgeschmirgelten Drahtes wieder herzustellen.

Die Abhängigkeit der lichtelektrischen Empfindlichkeit des Pt-Drahtes $r = 0{,}025$ cm von der Belastung der Funkenstrecke mit Spannungen U_B und von der Zeit nach einer Belastung mit der Spannung U_B untersuchte ich auch in Bomben Wasserstoff. Das Ergebnis ist in Fig. 15 dargestellt. Ebensowenig wie in Luft konnte auch in Wasserstoff, nach Belastung der Funkenstrecke mit Spannungen U_B auch nach langen Zeiten nicht, ein für alle Belastungsspannungen einheitlicher Wert der lichtelektrischen Empfindlichkeit des Pt-Drahtes erhalten werden. Sobald i'_{01} einen wenn auch von i_0 vor der Belastung verschiedenen, über lange Zeit, 1 bis 2 Tage, konstanten Wert erreicht hatte, wurde die Funkenstrecke mit einer neuen Spannung U_B jeweils 30 Minuten lang belastet und hernach wiederum i'_{02} gemessen. Für dieses i'_{02} war also das konstant gewordene i'_{01} der vorigen Messung zum neuen i_0 geworden usw. für alle Belastungsspannungen U_B der Fig. 15. $i'_{012\ldots}$ ist in Fig. 15 fortlaufend nach verschiedenen, jeweils 30 Minuten dauernden Belastungen mit Spannungen U_B bis $U_B = 5800$ Volt abhängig von t aufgetragen. Die Spannung, bei der i_0 bzw. $i'_{012\ldots}$ gemessen wurden, war für alle Untersuchungen dieser Gruppe $U_A = 1600$ Volt, also niederer als bei den Untersuchungen in Luft, da in Wasserstoff Stoßionisation bereits bei niedrigeren Spannungen als in Luft beginnt. Nach Belastung der Funkenstrecke mit Spannungen U_B bis $U_B = 5400$ Volt ist $i'_0 = i_0$ und zeitlich konstant. Zwischen b und c war die Funkenstrecke 30 Minuten lang mit einer Spannung $U_B = 5500$ Volt belastet, i'_{01} ist 2 Minuten nach Abschalten von U_B 12% kleiner als i_0 und wächst wieder an. Zwischen d und e war die Funkenstrecke mit der Spannung $U_B = 5700$ Volt 30 Minuten lang belastet. i'_{02} ist 2 Minuten nach Abschalten von U_B 45% kleiner

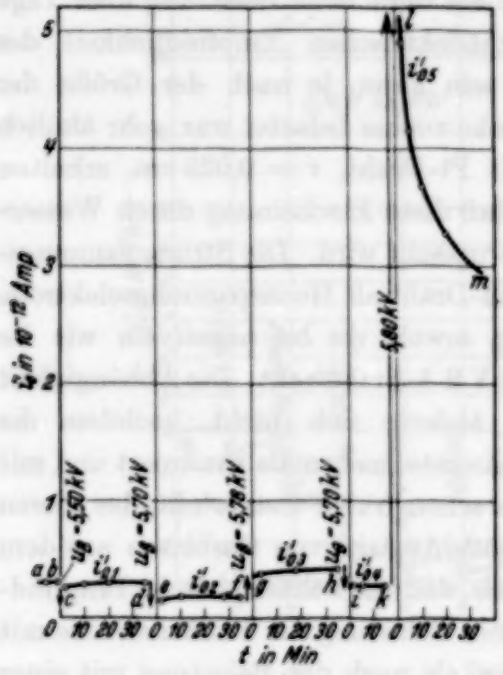


Fig. 15.

als i'_{01}, wächst wieder wenig an, erreicht aber den Wert von i_{01} nicht mehr. Zwischen f und g war die Funkenstrecke 30 Minuten mit der Spannung $U_B = 5780$ Volt belastet, i'_{03} ist plötzlich 100% größer als i'_{02}. Nach nochmaliger Belastung mit 5700 Volt ist die lichtelektrische Empfindlichkeit sofort wieder gesunken, dagegen stieg die lichtelektrische Empfindlichkeit um 20000% nach der Belastung der Funkenstrecke mit der Spannung $U_B = 5800$ Volt. i'_{05} sinkt rasch mit der Zeit ab, bleibt aber wesentlich größer als i'_{04} und ohne neue Belastung konstant. Bei neuen Belastungen mit Spannungen $U_B <$ als 5800 Volt sinkt die lichtelektrische Empfindlichkeit sofort wieder zu den kleinen Werten zu Beginn des Versuches.

Die früher besprochene Stromspannungscharakteristik in Wasserstoff ist unter den gleichen Bedingungen aufgenommen wie diese Untersuchungen der lichtelektrischen Empfindlichkeitsänderungen. Die große Änderung der lichtelektrischen Empfindlichkeit des Pt-Drahtes erfolgte nach der Belastung der Funkenstrecke mit $U_B = 5800$ Volt. Wie man aus Fig. 9 ersieht, ist dies die gleiche Spannung, bei der der Strom von 10^{-8} bis über 10^{-5} Amp. anstieg. Der zeitliche Verlauf der lichtelektrischen Empfindlichkeit selbst ist lange nicht so ausgeprägt und anders als in Luft.

Zu diesen festgestellten Änderungen der lichtelektrischen Empfindlichkeit nach und durch Belastung der Funkenstrecke mit Spannungen U_B des Cu-Zylinders in Luft, des V 2 A-Stahldrahtes in Luft, des Pt-Drahtes in Luft und in Wasserstoff kann aus diesen vorläufigen Untersuchungen, die nur feststellen sollten, welche Erscheinungen bei der dunklen Korona-Entladung auftreten, noch nichts gesagt werden. Daß diese Erscheinungen nicht im Gebiete „c" auftreten, in dem Gebiete, in dem in Luft bei negativem Draht, in Wasserstoff wahrscheinlich bei negativem und positivem Draht, das Anwachsen des Stromes nach der Townsendschen Beziehung $i = i_0 e^{\int \alpha dx}$, also durch Stoßionisation der Elektronen erfolgt, ist vermutlich nicht unwesentlich. Diese Vorgänge werden erst vom Gebiete „d" an beobachtet und sind gerade deshalb und im Zusammenhang mit den bei Zählrohrarbeiten beobachteten Erscheinungen, glaube ich, von Bedeutung, weil sie sicher eng verbunden sind mit dem Entladungsvorgang bei Spannungen des Gebietes „d" und „e", der bis jetzt noch ungeklärt ist. Daß ein Gebiet „d" auch bei einer Entladung im homogenen Feld vorhanden ist, ist nach den Arbeiten von M. Paavola[1]) und B. Zipprich[2]) anzunehmen. Paavola stellte fest, daß bis zum Abzug von etwa 3% von der Durchschlagspannung

[1]) M. Paavola, Arch. f. Elektrot. **22**, 443, 1929. — [2]) B. Zipprich, ZS. f. Phys. **85**, 592, 1933.

das Ansteigen des dunklen Vorstroms, Zipprich, daß bis zu einem bestimmten Abzug von der Durchschlagspannung die Verstärkung, der von Höhenstrahlungsquanten erzeugten Primärelektronen nach der Townsendschen Beziehung $i = i_0 e^{\alpha d}$ erfolgen. Dagegen war bei beiden die Übereinstimmung der Beziehung

$$i = i_0 \frac{(\alpha - \beta) e^{(\alpha-\beta) d}}{\alpha - \beta e^{(\alpha-\beta) d}}$$

mit den Versuchsergebnissen bei noch höherer Spannung nicht befriedigend. An das Vorhandensein eines Gebietes „d", auch bei der Entladung im homogenen Feld, kann also gedacht werden. Die bei meinen Versuchen festgestellten Änderungen der lichtelektrischen Empfindlichkeit durch und nach Belastungen der Funkenstrecke mit Spannungen des Gebietes „d", lassen als wahrscheinlich erscheinen, daß an der Entladung, aber nur an der Entladung des Gebietes „d", Photonen ausschlaggebend mitwirken [siehe E. Greiner[1]) und Gruppenbildungen bei Zählrohrentladungen (G. Medicus[2]))].

Durch Arbeiten im Vakuum wurde schon früher der Einfluß der Glimmentladung auf den lichtelektrischen Effekt untersucht und grundsätzlich festgestellt, daß Glimmentladung in Luft den lichtelektrischen Effekt herabsetzt, Glimmentladung in H_2 ihn erhöht[3]).

Hier sei auch auf die Arbeiten, die den lichtelektrischen Effekt abhängig von Gasen und dem Gasgehalt des Metalles behandeln (Gasadsorption des Metalles erniedrigt, Absorption erhöht den lichtelektrischen Effekt), hingewiesen. Einheitliches, endgültiges Ergebnis bringen diese Arbeiten nicht[4]).

---

[1]) E. Greiner, ZS. f. Phys. **81**, 543, 1933. — [2]) G. Medicus, ebenda **74**, 350, 1932. — [3]) H. Greinacher, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **15**, 797, 1913. E. Wertheimer, ebenda **17**, 289, 1915; H. Rosenberg, ZS. f. Phys. **7**, 18, 1921; W. Kluge u. R. Rupp, Phys. ZS. **32**, 163, 1931; T. I. Câmpan, ebenda **32**, 593, 1931. Siehe E. Marx, Handb. d. Radiologie **3**, Hallwachs: Lichtelektrizität u. Wien-Harms Handb. d. Experimentalphysik **23**, 2. Teil, A. Becker: Lichtelektrische Wirkung. — [4]) G. Barth, Ann. d. Phys. **3**, 253, 1929; D. Wiedmann u. W. Hallwachs, Ber. d. Deutsch. Phys. Ges. **16**, 107, 1914; **17**, 343, 1915; H. Fredenhagen, Phys. ZS. **15**, 65, 1914; Küstner, ebenda **15**, 68, 1914; E. Gehrcke u. R. Seeliger, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **15**, 438, 1913; R. Pohl u. P. Pringsheim, ebenda **16**, 336, 1914; R. Suhrmann, Phys. ZS. **32**, 929, 1931. B. Abendroth, ZS. f. Phys. **85**, 530, 1933; R. Strigel, Arch. f. Elektrot. **26**, 1932; **27**, 377, 1933. Siehe E. Marx, Handb. d. Radiologie **3**, Hallwachs: Lichtelektrizität u. Wien-Harms, Handb. d. Experimentalphysik **23**, 2. Teil, A. Becker, Lichtelektrische Wirkung.

V. Zusammenfassung.

Der bei den Versuchen erhaltene Stromspannungsanstieg des Entladungsraumes einer koaxialen Zylinderfunkenstrecke wird von der Spannung 0 an bis zum Glimmen des Drahtes in fünf Gebiete *a*, *b*, *c*, *d* und *e* eingeteilt.

Der Stromspannungsanstieg im Gebiet *a*, von der Spannung 0 bis zur Spannung, bei der Stoßionisation der Elektronen beginnt, ist bei positivem und bei negativem Draht verschieden. Eine Übereinstimmung mit der Diffusionsformel von J. J. Thomson ist nicht vorhanden. Sättigung des lichtelektrischen Stromes ist bis zur Spannung, bei der bereits Stoßionisation beginnt, noch nicht erreicht, das Gebiet *b* wurde also nicht erhalten.

Im Spannungsbereich *c* steigt der Strom in Luft unter Atmosphärendruck bei negativem Draht nach der für das inhomogene Feld der koaxialen Zylinderanordnung abgeleiteten Townsendschen Beziehung für Stoßionisation nur der Elektronen $i = i_0 e^{\int \alpha d x}$ an. Im Bereich *d* dagegen steigt der Strom sehr viel steiler an.

Ist der Draht positiv, ist das Anwachsen des Stromes, vermutlich infolge Anlagerung der Elektronen, im Spannungsbereich *c* flacher als nach der oben angegebenen Townsendschen Beziehung; im Gebiet *d* dagegen ebenfalls sehr viel steiler. Das Gebiet *d* liegt bei positivem Draht bei niedrigeren Spannungen, der Stromanstieg in ihm ist steiler als bei negativem Draht.

Der steile Stromanstieg des Gebietes *d* setzt sich in Luft für beide Polaritäten nicht bis zum Durchschlag fort. Das Anwachsen des Stromes mit der Spannung wird von bestimmter Spannung ab sicher durch Raumladung plötzlich wieder sehr flach. Der Draht glimmt sichtbar. Die Größe des Stromwertes ist bei Spannungen dieses Gebietes *e* unabhängig von künstlicher Ionisierung. Alle Punkte der bis ins Gebiet *e* aufgenommenen Stromspannungscharakteristik sind stabil. Schutzwiderstände waren bei keiner Messung verwendet.

In Wasserstoff von Atmosphärendruck beginnt Stoßionisation bei wesentlich niedrigeren Spannungen als in Luft. Im Gebiete *c* und *d* decken sich der bei positivem und der bei negativem Draht gemessene Stromspannungsanstieg im Gegensatz zu den Ergebnissen in Luft, vermutlich wegen der geringeren Elektronenaffinität des Wasserstoffes. Das Umbiegen des steilen Stromspannungsanstieges des Gebietes *d* zu ganz flachem Anwachsen des Stromes mit der Spannung im Gebiete *e* konnte in Wasserstoff nur bei positivem Draht erhalten werden. Ist der Draht negativ, setzt sich

der steile Stromspannungsanstieg bis zum Durchschlag und plötzlichem Durchschmelzen des Drahtes fort. Die Zylinderfunkenstrecke arbeitet dabei bei wenige Volt niedrigerer Spannung als „Stabilisator".

In Luft bei Atmosphärendruck arbeitet die Zylinderfunkenstrecke, ohne ultraviolette Bestrahlung, als Zählrohr. Das Arbeitsgebiet des Zählrohres wird angegeben. Es besteht ein enger Zusammenhang zwischen den Ergebnissen dieser bei Atmosphärendruck durchgeführten Arbeit und Erscheinungen, die bei Zählrohren festgestellt wurden.

Wird die Zylinderfunkenstrecke mit Spannungen des Gebietes *d* belastet, so ist bei negativem Draht in Luft der dieser Spannung zugehörige Stromwert nicht konstant, sondern sinkt zeitlich sehr stark ab auf ein Minimum.

Wird die Zylinderfunkenstrecke mit Spannungen des Gebietes *d* und *e* belastet, so ist i_0 nach der Belastung nicht mehr gleich dem i_0 vor der Belastung und zeitabhängig. Die lichtelektrische Empfindlichkeit der Elektroden, des Cu-Zylinders, aber hauptsächlich des Drahtes, wird somit durch solche Belastung verändert. Diese Erscheinung ist abhängig von dem Material der Elektroden und vom Gas des Entladungsraumes.

Herrn Professor Dr.-Ing. W. O. Schumann, auf dessen Veranlassung diese Arbeit im Elektrophysikalischen Laboratorium der Technischen Hochschule München durchgeführt wurde, danke ich ergebenst für die vielen Anregungen und die stete Förderung. Ebenso bin ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die mir durch Gewährung der nötigen Mittel die Arbeit ermöglichte, zu großem Dank verpflichtet.

Über den Elektronenübergang aus Metallen in Dielektrika.

Von **N. Kalabuchow** in Tomsk.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 7. August 1934.)

Die Austrittsarbeit von Elektronen aus Silber in Glimmer und Steinsalz wurde gemessen. Es wurde festgestellt, daß die Austrittsarbeit sich gegen den Wert für das Vakuum auf etwa 0,5 Volt für Glimmer und etwa 1,8 Volt für Steinsalz vermindert.

Der Eintrittsmechanismus von Elektronen eines Metalls ins Dielektrikum ist nicht ganz klar. Die lichtelektrischen Erscheinungen in nichtmetallischen Kristallen führen zu dem Schluß, daß die Bewegung der Elektronen in diesem Fall nicht in derselben Weise vor sich geht wie in Metallen. In letzteren ist das Ohmsche Gesetz unbegrenzt erfüllt. Dagegen tritt in lichtelektrisch leitenden Dielektrika die Sättigungserscheinung auf. Im röntgenisierten Steinsalz habe ich z. B. eine stufenartige Strom-Feld-Kurve beobachtet[1]). Diese Tatsache, wie auch das Auftreten der Elektronenraumladung im Kristall, scheint den Schluß zu rechtfertigen, daß die Elektronen aus dem Dielektrikum ins Metall nicht frei übergehen können. Was die Frage nach dem Eintreten der Elektronen in Dielektrika betrifft, so scheinen diesbezügliche Versuche keineswegs eine eindeutige Antwort auf die Frage geben zu können. Andere Erscheinungen aber, die von mehreren Forschern beobachtet wurden, führen zu dem Schluß, daß Elektronen aus dem Vakuum ins Dielektrikum eindringen können und sich auf bestimmten Energieniveaus des Kristalls festsetzen[2]). Bei diesen Versuchen wurden die Elektronen mittels einer Elektronenbeschießung des Kristalls in das Dielektrikum eingeführt, wobei den Elektronen im Vakuum eine beliebige Geschwindigkeit mitgeteilt werden konnte. Im Metall aber haben die Elektronen eine ganz bestimmte obere Grenze für die Energie (die kritische Energie W_k nach Fermi und Sommerfeld). Höher liegen die virtuellen Energieniveaus, die frei und in erster Näherung kontinuierlich gelagert sind. Durch Belichtung des Metalls kann ein Elektron bis zu einem solchen virtuellen Niveau gehoben werden. Belichten wir mit einer ganz kurzen Wellenlänge, so kann das Elektron ganz aus dem Metall herausgeschleudert werden.

---

[1]) N. Kalabuchow, ZS. f. Phys. **80**, 534, 1933. — [2]) P. Tartakowsky, ZS. f. Phys. **58**, 394, 1929; B. Fischelew, Phys. ZS. d. Sowjetunion **5**, 435, 1934; L. Reverdatto, ZS. f. Phys. **90**, 512, 1934.

Besteht zwischen einem Metall und einem Dielektrikum ein Kontakt, so kann man annehmen, daß Elektronen nur bis zur unteren Grenze der Leitungszone des Dielektrikums gehoben werden müssen, und wenn ein beschleunigendes Feld besteht, können sie weiter frei in die Leitungzone hinüberwandern. Sind diese Überlegungen richtig, so scheint es, daß Elektronen nur unter Wirkung des Lichtes ins Dielektrikum übergehen können (wir sprechen dabei von wirklichen Isolatoren und nicht von Halbleitern, die eine Elektronenleitung im Dunkeln aufweisen).

Fig. 1 gibt das Schema der Erscheinungen wieder. Auf dieser Abbildung ist A die untere Zone der erlaubten Energiewerte des Dielektrikums, die gänzlich gefüllt ist; B bezeichnet die Leitungszone. b ist die Energie, die

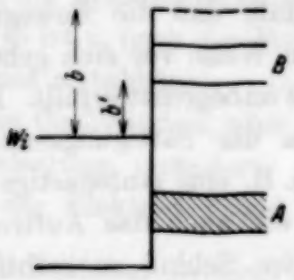


Fig. 1.

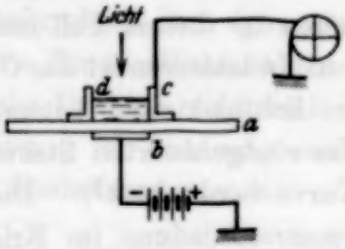


Fig. 2.
a = Dielektrikum; b = Schicht von Ag; c = Ring aus Kupfer; d = Durchsichtige Elektrode. (Wasser mit H_2SO_4 oder gesättigte NaCl-Lösung.)

dem Elektron mitgeteilt werden muß, um es aus dem Metall ins Vakuum überzuführen (Austrittsarbeit ins Vakuum), b' die Energie, die zum Übergang in die Leitungszone des Dielektrikums zugeführt werden muß. Einen ähnlichen Mechanismus des Elektronenüberganges aus dem Metall ins Dielektrikum nimmt auch Arzybyschew[1]) an, um die Färbung des NaCl in Na-Dämpfen zu deuten.

Zur Prüfung der oben geschilderten Überlegungen wurde die vorliegende Arbeit unternommen.

Die experimentelle Anordnung ist einer Arbeit von Bradbury und Young[2]) entnommen. Als Dielektrika dienten Glimmer und Steinsalz und als Metall eine Silberschicht, die mittels Verdampfung im Vakuum auf die Oberfläche des Dielektrikums niedergeschlagen wurde. Die Versuchsanordnung ist in der Fig. 2 schematisch dargestellt.

---

[1]) S. Arzybyschew, ZS. f. Phys. **88**, 260, 1934. — [2]) N. Bradbury u. L. Young, Phys. Rev. **43**, 84, 1933.

Das Licht einer Quecksilberlampe fiel durch eine durchsichtige Elektrode (z. B. eine gesättigte Lösung von NaCl) und durch das Dielektrikum auf die Silberschicht. Zur Strommessung diente ein Elektrometer nach Compton. Ohne Licht konnte man den üblichen Abfall des Stromes mit der Zeit, der infolge der Polarisationsbildung stattfand, beobachten (Fig. 3, Kurve *a*). Bei Belichtung verläuft die ganze Kurve etwas höher (Fig. 3, Kurve *b*); daraus kann man den Schluß ziehen, daß wir es hier mit einem Elektronenstrom neben dem Ionenstrom zu tun haben. Dabei ist wesentlich, daß die Silberschicht mit dem negativen Pole verbunden ist. Ist sie positiv geladen, so fällt die Lichtkurve mit der Dunkelkurve zusammen.

Um die Austrittsarbeit der Elektronen aus Silber in Glimmer zu ermitteln, habe ich die spektrale Verteilung der Erscheinung untersucht.

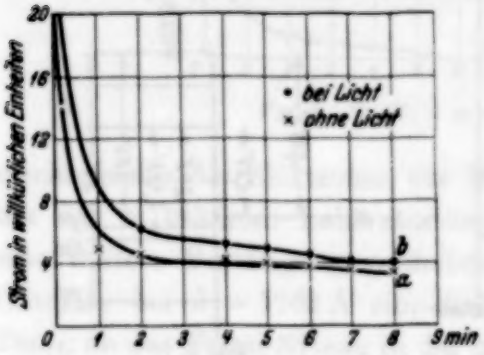


Fig. 3.

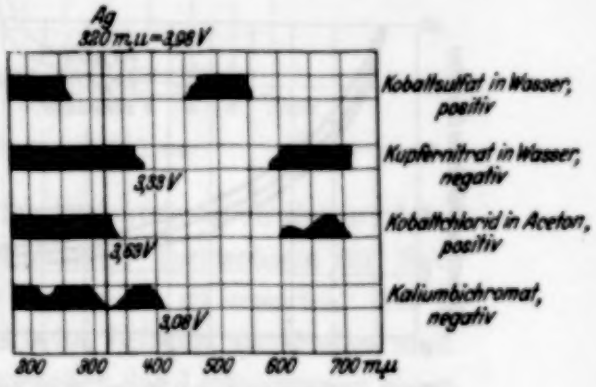


Fig. 4.

Leider konnte hier der Monochromator, der mir zur Verfügung stand, nicht verwendet werden, da er nicht genug Licht gab und der Strom zu klein war. Um eine genügende Lichtintensität zu erhalten, habe ich eine Reihe Lichtfilter benutzt[1]). Die Filter wurden passend gewählt, um möglichst genau die Austrittsarbeit bestimmen zu können. In der Fig. 4 sind die Absorptionsgebiete der benutzten Filter wiedergegeben. Außerdem wurde noch gewöhnliches Glas als Lichtfilter benutzt. In der Fig. 4 sind auch Resultate der Versuche mit den betreffenden Lichtfiltern [positiv (Lichtstrom) und negativ (kein Lichtstrom)] angegeben. Das Glas erniedrigt nur die Größe des positiven Effektes, was seiner Absorption entspricht (Fig. 5).

Wir besprechen jetzt die mit Lichtfiltern erhaltenen Resultate. Die dicke senkrechte Linie in der Fig. 4 entspricht der Austrittsarbeit von Elektronen aus Silber in das Vakuum. Die Frage nach der Verminderung der

[1]) Angaben über Lichtfilter siehe bei H. Simon u. R. Suhrman, Lichtelektrische Zellen. Berlin, Julius Springer, 1932.

Austrittsarbeit, wenn die Elektronen aus Silber in Glimmer übergehen, kann auf Grund des *positiven* Ergebnisses für eine Lösung von Kobaltsulfat in Wasser und des *negativen* Resultats für die Lösung von Kupfernitrat in Wasser nicht eindeutig beantwortet werden. Aber in Verbindung mit dem *positiven* Ergebnis für die Lösung von Kobaltchlorid in Aceton und dem *negativen* Resultat für Kaliumchromat erhalten wir schon einen bestimmten Aufschluß: die Austrittsarbeit vermindert sich gegen das Vakuum und diese Verminderung ist nicht größer als 0,6 Volt. Dies Ergebnis scheint die oben geschilderte Ansicht über den Übergangsmechanismus der Elektronen aus dem Metall ins Dielektrikum zu bestätigen.

Um einen weiteren Beweis für diese Ansicht zu erhalten, wurden dieselben Versuche mit Steinsalz ausgeführt, für welches das Termschema im

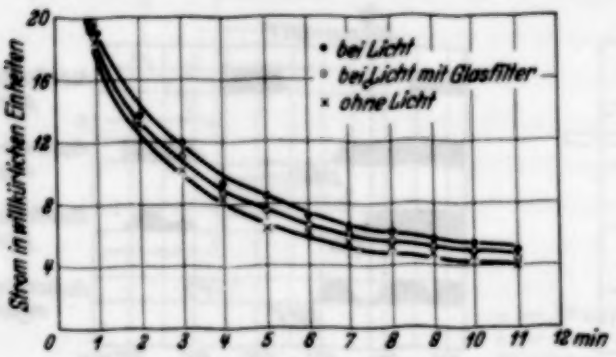


Fig. 5. Glimmer: $d = 0{,}02$ cm; $E = 4450$ V/cm.

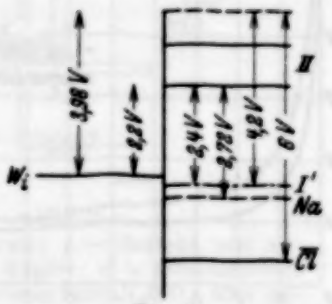


Fig. 6.

hiesigen Laboratorium nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ [1]) eingehend studiert wurde. Darum konnte man die Austrittsarbeit für diesen Fall von vornherein berechnen. Aus dem Schema der Fig. 6 ist zu sehen, daß die untere Grenze der Leitungszone auf 1,8 Volt unter dem Vakuumpotential liegen muß, da wir (in leicht ersichtlicher Bezeichnungsweise, s. Fig. 6) $\mathrm{II} = \mathrm{I}' - (\mathrm{II} - \mathrm{I}') = 4{,}2 - 2{,}4 = 1{,}8$ Volt haben. Die Austrittsarbeit aus Silber ins Vakuum ist gleich 3,98 Volt. Darum erhalten wir für die uns interessierende Arbeit $3{,}98 - 1{,}8 \approx 2{,}2$ Volt, was ungefähr der Quecksilberlinie $\lambda = 546\ \mathrm{m}\mu$ entspricht [2]).

---

[1]) P. Tartakowsky, ZS. f. Phys. **90**, 504, 1934. — [2]) Es ist zu bemerken, daß der Abstand 2,2 Volt von der Leitungszone des Steinsalzes bis zum Fermi-Niveau in Silber der z. B. von Nordheim (ZS. f. Phys. **75**, 434, 1932) gefundenen Bedingung entspricht, nach welcher beim Kontakt des Metalls mit dem Dielektrikum das Fermi-Niveau gerade in der Mitte zwischen den Energiezonen des Dielektrikums liegen muß; in unserem Falle zwischen Cl^- und II. Diese Deutung ist aber nicht ganz sicher, da der Ursprung des Energieniveaus Cl^- nicht eindeutig festgestellt ist.

Da wir jetzt ein positives Ergebnis für die grüne Quecksilberlinie $\lambda = 546$ mμ zu erwarten hatten, haben wir zwei Filter gewählt, aus welchen das erste (Kobaltsulfat in Wasser) die Linie 546 mμ vollkommen absorbiert und das zweite diese Linie hindurchläßt (Kaliumchromat), während es alle anderen Linien des sichtbaren Spektrums absorbiert. Das Ergebnis ist in der Fig. 7 dargestellt und steht mit unseren Erwartungen in vollem Einklang.

Es scheint uns möglich zu sein, aus den beiden letzteren Versuchen den Schluß über die Richtigkeit des von uns angenommenen Übergangs-

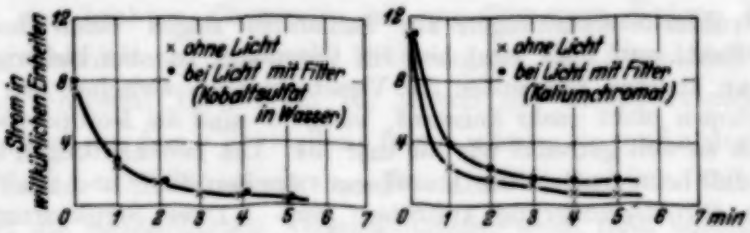


Fig. 7. NaCl: $d = 1{,}35$ mm, $E = 1150$ V/cm.

mechanismus der Elektronen aus Metall ins Dielektrikum zu ziehen; dabei hat das in hiesigem Laboratorium angenommene Termschema für NaCl eine weitere Bestätigung gefunden. Es ist weiter zu erwarten, daß in Glimmer bei $\lambda = 1768$ Å eine lichtelektrische Leitung stattfinden muß. Denn, da das Fermi-Niveau in der Mitte zwischen den Leitungszonen liegen muß und der Abstand zwischen diesem Niveau und der unteren Grenze der Leitungszone ungefähr gleich 3,48 Volt ist, so haben wir für den ganzen Abstand etwa 7 Volt, was der Wellenlänge $\lambda = 1763$ Å entspricht.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Tartakowsky für die Anregung zu dieser Untersuchung und das stetige Interesse an meiner Arbeit meinen innigsten Dank aussprechen. Meinen herzlichsten Dank spreche ich auch Frl. A. Moskwitina für ihre wertvolle Hilfe bei der Ausführung der Messungen aus.

Tomsk (Sibirien), Phys.-Techn. Institut, Laboratorium für Elektronenforschung, Mai 1934.

(Mitteilung aus dem Institut für Sonnenphysik, Astrophys. Observatorium, Potsdam.)

Über eine neue Erscheinung bei den Isotopen des Samariums.

Von **H. Schüler** und **Th. Schmidt** in Potsdam [1]).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 5. Oktober 1934.)

Hyperfeinstrukturuntersuchungen am Samarium zeigen einen Isotopenverschiebungseffekt, und zwar sind hier im Gegensatz zu den bisherigen Beobachtungen an anderen Elementen die Verschiebungen zwischen den einzelnen geraden Isotopen nicht mehr konstant, vielmehr sind die Isotope 150 und 152 etwa doppelt so weit getrennt wie 152 und 154. Die Beobachtungen lassen den Schluß zu, daß beim Aufbau des Atomkerns zwischen Sm^{150} und Sm^{152} eine einschneidende Strukturänderung auftreten muß. Diese Strukturunterschiede der Kerne werden mit der α-Aktivität des Samariums in Verbindung gebracht.

Einleitung. Bei den Hyperfeinstrukturuntersuchungen beobachtet man zwei prinzipiell verschiedene Effekte. Der eine beruht darauf, daß die Kerne mit ungerader Massenzahl mechanische und magnetische Momente haben, die eine kleine Aufspaltung mancher Terme bewirken. Der zweite besteht darin, daß die Terme verschiedener Isotope desselben Elements nicht immer genau zusammenfallen. Man sieht dann im Hyperfeinstrukturbild die von den einzelnen Isotopen herrührenden Linien nebeneinander liegen. Diese Erscheinung wird Isotopenverschiebung genannt. Das Strukturbild ist dann ganz ähnlich einem Massenspektrogramm, nur mit dem Unterschied, daß den ungeraden Isotopen nicht eine Linie, sondern ein ganzes Aufspaltungsbild entspricht, dessen Schwerpunkt zu nehmen ist.

Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, daß die von den geraden Isotopen herrührenden Linien in annähernd gleichen Abständen liegen. Etwa die gleichen Abstände haben auch die Schwerpunkte der ungeraden unter sich, nur liegen sie nicht genau in der Mitte zwischen den geraden, sondern sind in Richtung nach kleineren Massenzahlen hin verschoben [2]). Die bis jetzt festgestellten Isotopenverschiebungen sind in Tabelle 1 angegeben.

---

[1]) Der eine von uns (Th. Schmidt) dankt der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Bewilligung eines Forschungsstipendiums, das ihm den Aufenthalt in Potsdam ermöglicht. — [2]) H. Schüler und J. E. Keyston, ZS. f. Phys. **72**, 423, 1931.

Tabelle 1.

Element	Massenzahl	Element	Massenzahl
H . . .	1, 2 [1])	Nd . . .	142, 144, 146 [9])
Li . . .	6, 7 [2])	Gd . . .	156, 158, 160 [9])
Ne . . .	20, 22 [3])	Er . . .	166, 168, 170 [9])
K . . .	39, 41 [4])	W . . .	182, 184, 186 [10])
Cu . . .	63, 65 [5])	Os . . .	188, 190, 192 [9])
Zn . . .	64, 66, 68 [6])	Hg . . .	198, 199, 200, 201, 202, 204 [4])
Cd . . .	110, 112, 114 [7])	Tl . . .	203, 205 [4])
Ba . . .	135, 136, 137, 138 [8])	Pb . . .	204, 206, 207, 208 [4])

Bei den leichten Elementen bis ungefähr zum Kalium läßt sich die Isotopenverschiebung durch die Mitbewegung des Atomkerns erklären [11]). Bei den schweren Elementen ist jedoch die Isotopenverschiebung viel größer, als sie aus dieser Vorstellung folgen würde; sie muß also einen anderen Grund haben. Die Erklärung hat Bartlett [12]) gegeben. Man erhält angenähert die beobachteten Verschiebungen, wenn man annimmt, daß das Coulombsche Potential nur außerhalb einer Kugel von der Größe des Atomkerns ($r \sim 10^{-12}$ cm) herrscht, innerhalb dieser jedoch ein konstantes Potential vorhanden ist. Nach dieser Auffassung ist also die Isotopenverschiebung ein unmittelbarer Ausdruck für das Wachsen des Kernradius von Isotop zu Isotop. Und zwar soll die Verschiebung jeweils proportional dem Volumenzuwachs sein, daher liegen auch die geraden Isotope, bei denen immer ein Einbau von je zwei Neutronen stattfindet, in annähernd gleichen Abständen. Auf das Verhalten der ungeraden Isotope, die für das Samarium keine wesentliche Rolle spielen, werden wir am Schluß kurz eingehen.

Nun liegen die geraden Isotope jedoch nicht genau äquidistant, vielmehr unterscheiden sich die einzelnen Abstände um einige Prozent; so ist z. B. das Verhältnis der beiden Abstände Pb^{204}—Pb^{206} und Pb^{206}

---

[1]) H. C. Urey, F. G. Brickwedde u. G. M. Murphy, Phys. Rev. **40**, 1, 1932. — [2]) H. Schüler, ZS. f. Phys. **42**, 487, 1927. — [3]) G. Hansen, Naturwissensch. **15**, 163, 1927. — [4]) H. Schüler, ZS. f. Phys. **76**, 14, 1932. — [5]) R. Ritschl, ebenda **79**, 1, 1932. — [6]) H. Schüler u. H. Westmeyer, ebenda **81**, 565, 1933. — [7]) H. Schüler u. H. Westmeyer, ebenda **82**, 685, 1933. — [8]) P. G. Kruger, R. C. Gibbs u. R. C. Williams, Phys. Rev. **41**, 322, 1932. — [9]) Über diese Elemente werden wir in kurzem berichten. — [10]) N. S. Grace u. H. E. White, Phys. Rev. **43**, 1039, 1933; N. S. Grace u. K. R. More, ebenda **45**, 166, 1934. — [11]) D. S. Hughes u. C. Eckart, ebenda **36**, 694, 1930; J. H. Bartlett jr. u. J. J. Gibbons jr., ebenda **44**, 538, 1933. — [12]) J. H. Bartlett jr., Nature **128**, 408, 1931; G. Racah, ebenda **129**, 723, 1932; J. E. Rosenthal u. G. Breit, Phys. Rev. **41**, 459, 1932; G. Breit, ebenda **42**, 348, 1932.

—Pb^{208} nicht 1 : 1; sondern 46 : 52. Dieser Befund läßt sich nach Breit[1]) vielleicht mit der Stabilität der betreffenden Kerne in Verbindung bringen. Er nimmt an, daß das Verhältnis Volumen : Massenzahl (das relative Volumen) nicht für alle Isotope gleich ist, sondern mit wachsender Stabilität sinkt. So ergibt sich bei dem angeführten Beispiel, daß Pb^{204} instabiler ist als Pb^{206} und Pb^{208}.

I. Die vorangehend beschriebenen Eigenschaften des Isotopenverschiebungseffektes zeigen sich bei allen bisher untersuchten Elementen mit mehr als zwei geradzahligen Isotopen (siehe Tabelle 1). Wir haben nun bei Hyperfeinstrukturuntersuchungen des Samariums[2]) eine Isotopenverschiebung gefunden, die nicht die oben beschriebenen Eigenschaften hat.

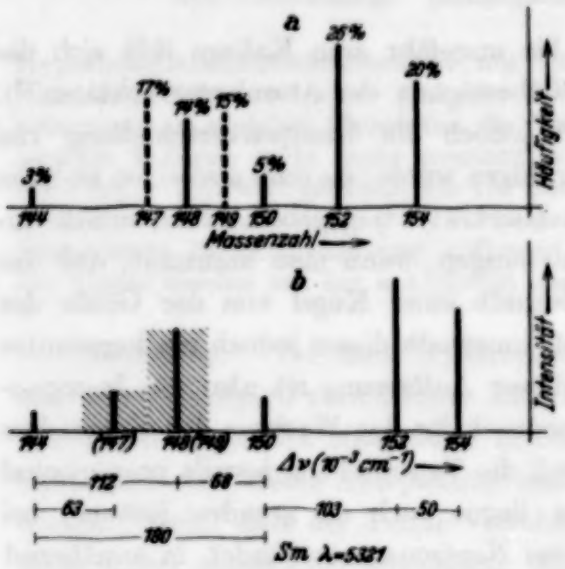


Fig. 1.

In Fig. 1a ist die von Aston[3]) angegebene Isotopenkonstitution aufgezeichnet, und zwar sind als Abszisse die Massenzahlen, als Ordinate die Häufigkeit in Prozenten aufgetragen. Fig. 1b stellt das Hyperfeinstrukturbild der Samariumlinie $\lambda = 5321$ dar; auf der Abszisse sind die Abstände der Linien in Wellenzahlen (10^{-3} cm^{-1}), auf der Ordinate die geschätzten Intensitäten aufgetragen. Die oben besprochene Ähnlichkeit zwischen Massenspektrogramm und Hyperfeinstrukturbild tritt klar hervor, die Isotope 144, 150, 152, 154 lassen sich unmittelbar im Strukturbild erkennen. Wie zu erwarten, ist das Gebiet zwischen 147 und 149, das in Fig. 1B schraffiert gezeichnet ist, durch die Aufspaltung der ungeraden Isotope 147 und 149 gestört. Aus den Aufnahmen geht einwandfrei hervor, daß die Schwerpunkte der ungeraden Isotope, wie bisher immer beobachtet, nach kleineren Massenzahlen zu verschoben sind. Die Aufspaltungen der ungeraden Isotope sind bei dieser Linie kleiner als die Isotopenverschie-

[1]) G. Breit, Phys. Rev. **46**, 319, 1934. — [2]) Herrn Prof. G. Eberhard, Potsdam, sprechen wir unseren Dank für die Überlassung des Samariumpräparates aus. — [3]) F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **146**, 46, 1934.

bungen. Die Gesamtintensität der Gruppe 147—149 entspricht den von Aston angegebenen Häufigkeiten.

In bezug auf die Zahl und Häufigkeit der Isotope zeigen also beide Bilder Übereinstimmung. Dagegen zeigt 1 B, daß gleiche Abstände zwischen den geraden Isotopen hier nicht vorhanden sind. Wenn man das Isotop 148 außer acht läßt, da seine Lage wegen der darüber liegenden Komponenten der ungeraden Isotope nicht genau bestimmt werden kann, ist der mittlere Abstand zweier geraden Isotope zwischen 144 und 150 gleich 180/3 = 60 und der Abstand 152—154 gleich 50. Dagegen ist der Abstand 150—152 rund doppelt so groß, nämlich gleich 103.

Es lag die Annahme nahe, daß Aston bei der Bestimmung der Massenzahlen ein Irrtum unterlaufen sei, und daß entweder die Massenzahlen 152 und 154 um 2 zu erhöhen oder 144 bis 150 um 2 zu erniedrigen seien. Auf unsere Anfrage hin teilte uns Herr Aston freundlicherweise mit, daß er nach erneuter Kontrolle seiner Aufnahmen seine Zuordnung aufrechterhalte; damit fiel diese Erklärungsmöglichkeit fort, und wir sind gezwungen anzunehmen, daß beim Samarium auch nicht mehr annähernd gleiche Abstände zwischen den Isotopen vorliegen. Diese Erscheinung tritt nicht nur bei $\lambda = 5321$ auf, sondern bei allen den zahlreichen Samariumlinien, die eine Isotopenverschiebung zeigen.

II. Die unregelmäßigen Abstände zwischen den Isotopen beweisen, daß wir es hier nicht mit einem reinen Masseneffekt zu tun haben, sondern daß die Kernstruktur eine wesentliche Rolle dabei spielt[1]).

Durch die große Verschiebung zwischen 150 und 152 werden die Isotope in zwei Gruppen geteilt, die auch schon bei der Betrachtung der Isotopenkonstitution auffallen. Wir müssen annehmen, daß beim Übergang von 150 zu 152 eine einschneidende Änderung des Kernaufbaues stattfindet[2]). Es liegt nahe, dieses ungewohnte Verhalten des Samariums mit seiner α-Aktivität[3]) in Verbindung zu bringen. Man würde dann das radio-

---

[1]) Es wäre deshalb sehr von Interesse, die Massendefekte der einzelnen Samariumisotope zu bestimmen. — [2]) Es ist vielleicht nicht uninteressant, darauf hinzuweisen, daß bei einigen Nachbarelementen des Samariums, nämlich bei Ce, Nd, Gd, Er, eine Häufigkeitsverteilung der Isotope vorhanden ist, derart, daß das niedrigste Isotop am häufigsten ist, und die Häufigkeit mit wachsender Massenzahl abnimmt. Die Gruppe 152 bis 154 des Samariums zeigt die gleiche Tendenz, während die andere Gruppe 144 bis 150 eine Verteilung mit einem Maximum in der Mitte besitzt. Da weitaus die meisten Elemente eine dieser beiden Häufigkeitsverteilungen haben, so scheinen diese bei der allgemeinen Verteilung der Stabilitäten aller Atomkerne eine Rolle zu spielen. — [3]) G. v. Hevesy, M. Pahl u. R. Hosemann, ZS. f. Phys. **83**, 43, 1933.

aktive Isotop in der Gegend 150 bis 152 suchen und nicht bei den niedrigen Isotopen.

Wenn man z. B. annimmt, daß das radioaktive Isotop etwa 151[1]) oder 152 ist, so wird dieses durch den α-Zerfall in ein Neodymisotop 147 oder 148 übergehen. Man könnte dann sogar daran denken, daß der β-Zerfall des Neodyms[2]) ursächlich mit diesem α-Zerfall zusammenhängt, und daß Nd^{147} bzw. Nd^{148} durch β-Zerfall in das Element 61 (Illinium) übergeht, welches sich dann vielleicht in Analogie zu den radioaktiven Reihen durch einen weiteren β-Zerfall in das Isotop 147 oder 148 des Samariums verwandelt.

Zum Schluß möchten wir noch eine allgemeine Bemerkung über das Verhalten der ungeraden Isotope bei der Isotopenverschiebung hinzufügen. Da die ungeraden Isotope instabiler oder zum mindesten nicht stabiler sind als die geraden, sollte man eigentlich annehmen, daß die Verschiebung der Schwerpunkte der ungeraden Isotope gegenüber den geraden eher nach der Richtung größerer Massenzahlen läge, während alle Beobachtungen das umgekehrte zeigen. Man sieht also auch hier, daß durch den Einbau eines Neutrons in einen geradzahligen Kern dessen Struktur wesentlich geändert wird, eine Tatsache, die ja durch das Auftreten meßbarer magnetischer Momente bei den ungeraden Isotopen im Gegensatz zu den geraden bekannt ist.

Diese Untersuchung wurde mit der dankenswerten Unterstützung der I. G.-Farbenindustrie, Ludwigshafen-Oppau, durchgeführt.

[1]) Ein solches könnte ja in geringer Menge vorkommen. — [2]) W. F. Libby, Phys. Rev. **46**, 196, 1934.

Über die Empfindlichkeit von Thermosäulen, Mikroradiometern, Radiometern und Bolometern.

Von **C. Hawley Cartwright** [1]) in Brüssel.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 26. September 1934.)

Es wird ein Kriterium zum Vergleich radiometrischer Instrumente vorgeschlagen, das die Störungen, die alle Instrumente im gleichen Maße beeinflussen, in Betracht zieht. Beschränkt man die Störungen auf die unvermeidliche Brownsche Bewegung, so kann die absolute Empfindlichkeit radiometrischer Instrumente berechnet werden. Die Bedingungen der maximalen Empfindlichkeit werden, soweit es möglich ist, aus allgemeinen Formeln abgeleitet; es werden jedoch nur solche Faktoren verwendet, die durch experimentelle Methoden ermittelt und geprüft werden können. Ein neues Verfahren ermöglicht es, sämtliche zur Konstruktion gehörigen Faktoren der Thermosäulen und Mikroradiometer experimentell zu bestimmen. Das Ergebnis dieses Vergleichs ist, daß Vakuum-Thermosäulen empfindlicher gebaut werden können als Radiometer, sowie Mikroradiometer in Luft, und daß von ihnen praktisch dieselbe Empfindlichkeit zu erwarten ist, wie von Vakuum-Mikroradiometern und Vakuum-Bolometern. Die besten Vakuum-Thermosäulen mit Wismutlegierungen sind nur zweimal so empfindlich, als wenn Eisen und Konstantan in der günstigsten Weise verwendet werden. Auf Grund thermodynamischer Überlegungen wird gezeigt, daß ideale thermoelektrische Metalle, bei Zimmertemperatur, die Empfindlichkeit nur auf das Fünffache erhöhen würden.

Problemstellung und Einleitung. Bei der Verwendung von Thermosäulen, Mikroradiometern, Radiometern und Bolometern zu Strahlungsmessungen entsteht immer die Frage, welcher Instrumenttyp der prinzipiell geeignetste ist. Die Frage kann entschieden werden, wenn man von jedem Typ weiß, welches die kleinste Strahlungsenergiestromstärke ist, die mit einer vorgegebenen Genauigkeit in einer vorgegebenen Zeit gemessen werden kann.

Um diese Frage zu beantworten, genügt es nicht, die Instrumente experimentell bei gleichen Bedingungen zu vergleichen, es muß auch geprüft werden, ob den einzelnen Instrumenten die maximale Empfindlichkeit ihres Typs eigen ist. Die Bedingungen zur Erreichung der Maximalempfindlichkeit einer Thermosäule oder eines Mikroradiometers können jetzt genau formuliert und nach einer neuen Methode [2]) der experimentellen Kontrolle unterzogen werden. Die Optimalbedingungen für Radiometer können nicht durch einfache Gleichungen ausgedrückt werden, doch genügen experimentelle Angaben über ihre Empfindlichkeit, um sie mit anderen Instrumenten zu vergleichen.

[1]) Research Fellow, C. R. B. Eductional Foundation. — [2]) C. H. Cartwright, Ann. d. Phys. **18**, 656, 1933.

Die übliche Definition der Empfindlichkeit zum Vergleich solcher Strahlungsmeßinstrumente lautet etwa

$$S'_{t_0} = \frac{\Theta}{E}, \tag{1}$$

wobei Θ die Winkelablenkung des beweglichen Systems, E die zu messende Energiestromstärke und der Index t_0 die Schwingungsdauer des beweglichen Systems ist. Diese Definition befriedigt nicht, weil sie nichts enthält, was angibt, in welchem Maße sich Störungen bemerkbar machen, wenn man zu immer kleineren Ausschlägen übergeht. Aus diesem Grunde liegt es nahe, als Empfindlichkeitsdefinition die folgende[1]) zu wählen:

$$S''_{t_0} = \frac{\Theta}{E\,\Theta_{\mathrm{Kl}}}. \tag{2}$$

Die Größe Θ_{Kl} soll den kleinsten Ausschlagswinkel bezeichnen, den man noch zur Messung verwenden darf, wenn der mittlere relative Fehler der Einzelmessung den vorgegebenen Betrag g nicht überschreiten soll, oder formelmäßig ausgedrückt: $\sqrt{\overline{\Theta^2}}/\Theta_{\mathrm{Kl}} = g$. $\Theta/\Theta_{\mathrm{Kl}}$ ist dann also eine reine Zahl, die angibt, um wievielmal der Ausschlagwinkel größer ist als der kleinste in Betracht kommende. Θ_{Kl} ist durch die obige Definition in jedem Spezialfall eindeutig bestimmt, es hängt im allgemeinen von der Auswirkung der Bodenerschütterungen, von elektrischen Störungen und ähnlichen äußeren Einwirkungen auf das Instrument ab und ist daher als Grundlage für Betrachtungen allgemeiner Art ungeeignet. Einen ausgezeichneten und zwar kleinsten Wert bekommt aber Θ_{Kl}, wenn alle diese äußeren Störungen beseitigt sind — das läßt sich in der Tat erreichen — und nur noch die als Brownsche Molekularbewegung bezeichnete Unruhe des Systems übrigbleibt[2]). Dann gilt bekanntlich für die kinetische und potentielle Energie des um eine vertikale Achse beweglichen Meßsystems

$$\overline{E_{\mathrm{kin}}} = \overline{E_{\mathrm{pot}}} = \tfrac{1}{2} K\overline{\Theta^2} = \tfrac{1}{2} kT = 2{,}0 \cdot 10^{-21}\ \text{Wattsec für } 19^{\circ}\ \text{C}. \tag{3}$$

K ist die Torsionskonstante. Wenn also nur die Brownsche Molekularbewegung als Unruhequelle vorhanden ist, dann folgt sofort nach der obigen Definition von Θ_{Kl}

$$\Theta_{\mathrm{Kl}} = \frac{1}{g}\sqrt{\overline{\Theta^2}} = \frac{1}{g}\sqrt{\frac{kT}{K}}\ ^{3}). \tag{4}$$

---

[1]) W. J. H. Moll u. H. C. Burger, ZS. f. Phys. **34**, 112, 1925. — [2]) G. Ising, Phil. Mag. **11**, 827, 1926. — [3]) Vgl. M. Czerny, Ann. d. Phys. **12**, 993, 1932. Zwischen dem hier eingeführten g und der Größe a bei Czerny besteht die Beziehung $1/g^2 = a$.

Führt man in die Definitionsformel der Empfindlichkeit (2) den obigen Ausdruck für Θ_{Kl} ein, so ergibt sich

$$S''_{t_0} = \frac{\left(\frac{2}{K} E_{pot}\right)^{1/2}}{E \frac{1}{g} \left(\frac{k T}{K}\right)^{1/2}} = g\,(\tfrac{1}{2} k T)^{-1/2} \cdot E_{pot}^{1/2} \cdot E^{-1} = g\,(\tfrac{1}{2} k T)^{-1/2} S_{t_0}. \quad (5)$$

Da die Größe $g\,(\frac{1}{2} k T)^{-1/2}$ nichts mit der Konstruktion des einzelnen Instruments zu tun hat, genügt es im wesentlichen, das Verhalten der Größe $S_{t_0} = E_{pot}^{1/2} \cdot E^{-1}$ für die einzelnen Instrumente zu untersuchen, was im folgenden geschehen soll.

Auf die Frage nach der kleinsten meßbaren Energiestromstärke E_{min} (bei einem mittleren relativen Fehler g der Einzelmessung) folgt dann aus den Gleichungen (2) und (5) als Antwort

$$E_{min} = \frac{1}{S''_{t_0}} = \frac{\sqrt{\frac{1}{2} k T}}{g S_{t_0}} = \frac{4{,}47 \cdot 10^{-11}}{g S_{t_0}} \text{ Watt für } 19^\circ \text{C}. \quad (6)$$

Die Empfindlichkeit von Instrumenten verschiedener Schwingungsdauer kann folgendermaßen verglichen werden:

$$S_{t_0} = S_1 F(t_0), \quad (7)$$

wo S_1 die Empfindlichkeit ist, die das Instrument mit einer Schwingungsdauer von 1 sec hätte. Die Funktion $F(t_0)$ ist nach der gewöhnlichen Formel für kritisch aperiodisch gedämpfte Galvanometer[1]):

$$F(t_0) = t_0^{1/2} \quad \text{und daher ist} \quad S_{t_0} = S_1 t_0^{1/2}. \quad (8)$$

Für Radiometer ist die Beziehung von Θ zur Dämpfung viel komplizierter als für Galvanometer. Trotzdem ist es nicht notwendig, den Wert von $F(t_0)$ für Radiometer zu kennen, da der Wert S_{t_0} eines Radiometers mit anderen Instrumenten gleicher Schwingungsdauer verglichen werden kann.

Für Radiometer wird der Wert S_{t_0} durch Gleichung (5) bestimmt, wo man an Stelle von E, Θ und K experimentell gefundene Werte einsetzt. Für die anderen Instrumente ist es günstig, den Nutzeffekt des Absorptions-

[1]) In der Literatur wird häufig $F(t_0) = t_0^2$ verwendet, hier wird der Einfluß von Störungen und die Bedingung der aperiodischen Dämpfung außer acht gelassen. — Eine interessante Folge der Gleichung (8) ist, daß bei einer n-fachen Vergrößerung der Schwingungsdauer t_0 die Empfindlichkeit nur um das $n^{1/2}$-fache ansteigt; dieselbe Empfindlichkeit erhält man auch, wenn man t_0 nicht ändert, sondern den Mittelwert der während der Zeit $n t_0$ vorgenommenen n Ablesungen bildet.

prozesses, den des Galvanometers und die „Eigenempfindlichkeit" der einzelnen Thermoelemente oder der Bolometerstreifchen getrennt zu behandeln. Aus den Gleichungen (5) und (8) folgt:

$$S_{t_0} = S_1 t_0^{1/2} = \frac{\eta_a E_{\text{pot}}^{1/2}}{E_a} = \eta_a \left(\frac{E_{\text{pot}}}{i^2 R t_0} \cdot \frac{i^2 R t_0}{E_a^2 t_0} \cdot t_0 \right)^{1/2} = \eta_a \cdot \eta_g^{1/2} \cdot Q \cdot t_0^{1/2}. \quad (9)$$

Hierbei ist $\eta_a = E_a/E$ der Nutzeffekt, mit dem die zu messende Strahlungsenergie vom Empfänger absorbiert wird, $\eta_g = E_{\text{pot}}/i^2 R t_0$ der Nutzeffekt des Galvanometers, und $Q = i R^{1/2}/E_a$ drückt das aus, was wir die „Eigenempfindlichkeit" einer Thermosäule, eines Mikroradiometers oder Bolometers nennen wollen; R ist der gesamte Widerstand im Galvanometerkreis und i der entstehende Strom im Galvanometerkreis der Thermosäule oder des Bolometers. Q (sowie S_1) hat die Dimension einer Kraft$^{-1/2}$, wie man aus Gleichung (6) ersieht. Der Grund dafür wird verständlich, wenn man sich überlegt, daß die Ausschläge Θ bei allen diesen Instrumenten proportional zu E sind und daher auch zu der Quadratwurzel der hervorgerufenen potentiellen Energie. Daraus folgt, daß der Nutzeffekt linear mit der absorbierten Energie ansteigt. S_{t_0} und Q haben praktisch die Eigenschaften eines Nutzeffektes, sie sind aber von E unabhängig.

Der Nutzeffekt für ein aperiodisches Galvanometer ist nach Czerny[1]):

$$\eta_g = 15{,}5\,\%, \quad (10)$$

und es muß betont werden, daß der Nutzeffekt unabhängig ist von der Schwingungsdauer, von der Konstruktionsart des Galvanometers und davon, in welcher Weise der Widerstand in der elektrischen Leitung verteilt ist. Man kann daher die Empfindlichkeit einer Thermosäule, eines Mikroradiometers oder Bolometers durch den Ausdruck

$$S_{t_0} = S_1 t_0^{1/2} = 0{,}394\, \eta_a Q t_0^{1/2} \quad (11)$$

angeben, wo, wie früher, $Q = i R^{1/2}/E_a$. Wir wollen die beweglichen Systeme nur im aperiodischen Grenzfall betrachten, weil der Nutzeffekt dann am größten ist und die Ablesungen am schnellsten auszuführen sind.

Die Zeit t_0 ist praktisch gleich der gesamten Schwingungsdauer des beweglichen Systems ohne Dämpfung. Die Empfindlichkeit ist berechnet unter der Annahme, daß der Empfänger der Strahlungsenergie das Temperaturgleichgewicht erreicht in einer Zeit, die im Verhältnis zu t_0 klein ist. Wenn t_0 einige Sekunden beträgt, dann ist dieser Zustand im allgemeinen

[1]) M. Czerny, Ann. d. Phys. **12**, 993, 1932.

erreichbar; wenn es aber nicht erreicht ist, und man nimmt eine Zeit t', um einen Ausschlag zu messen, so ist der Zeitunterschied $t' - t_0$ einfach verloren. Man könnte also eine Erhöhung der Empfindlichkeit bei $(t'/t_0)^{1/2}$ erwarten, wenn die Zeit am günstigsten benutzt wäre.

Nun werden die Bedingungen, die zu einem maximalen S_{t_0} für die besprochenen Instrumente führen, behandelt und die absolute Empfindlichkeit $E_{\min}$ [nach Gleichung (6)] bei optimalen Bedingungen bestimmt.

Nicht-kompensierte Vakuum-Thermosäulen. Fig. 1a stellt eine nicht-kompensierte Thermosäule mit n warmen Lötstellen dar; A ist die gesamte Oberfläche der Empfänger. Der Empfänger ist an die warmen Lötstellen elektrisch isoliert angekittet. Es wurde experimentell bestimmt, daß der Empfindlichkeitsverlust bei angekitteten — also nicht angeschweißten — Empfängern nur ungefähr 5% ausmacht. Die Thermosäule in Fig. 1b hat dagegen n Empfänger, die an n warme Lötstellen angeschweißt sind. Hier tritt an Stelle der Empfindlichkeitsverluste der Kittstellen in Fig. 1a ein Verlust an Empfängeroberfläche zwischen den n Empfängern auf; daher kann die Empfindlichkeit dieser beiden Typen praktisch als gleich betrachtet werden. Wird die Thermosäule (Fig. 1a) im Hochvakuum gehalten und wird durch den Empfänger pro Sekunde die Strahlungsenergie E_a absorbiert, so gilt für den Gleichgewichtszustand annähernd folgende Gleichung (die Energie E_a wird durch Ausstrahlung des Empfängers, durch Leitung der beiden Arten thermoelektrischer Drähte und durch die Peltier-Wärme verloren):

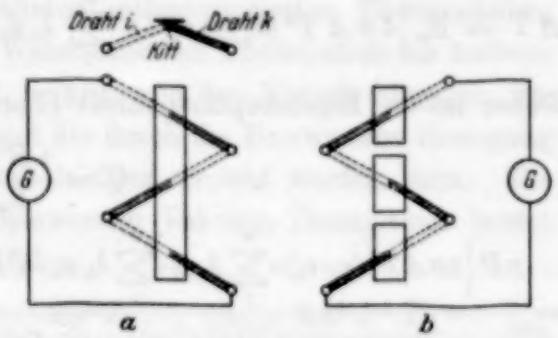


Fig. 1. Nicht-kompensierte Thermosäule mit n heißen Lötstellen.

$$E_a = \left\{4\sigma A T^3 (e_1 + e_2) + \sum_1^n \lambda_i x_i + \sum_1^n \lambda_k x_k\right\} \Delta T + n P i T, \quad (12)$$

wo σ die Stefan-Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur, e_1 und e_2 das Ausstrahlungsvermögen der Vorder- bzw. Rückfläche des Empfängers, λ_i und λ_k die spezifische Wärmeleitfähigkeit des einzelnen thermoelektrischen Drahtes und x dessen Formfaktor ist (für einen homogegen Draht ist x die Querschnittsfläche dividiert durch die Länge); daher gibt λx die Wärmeleitfähigkeit an; i und k gehören zu den zwei Arten thermoelektrischer Drähte; ΔT gibt die Temperaturzunahme des Empfängers

an, i ist der Strom und P die mittlere thermoelektrische Kraft der einzelnen Drähte i und k gegen ein Standardmetall, wie z. B. Pb. Es gilt dann:

$$n P = \sum_1^n P_i + \sum_1^n P_k. \tag{13}$$

Der gesamte elektrische Stromwiderstand R ist die Summe des Galvanometerwiderstandes R_g, des äußeren Widerstandes R_e und des Widerstandes der Thermosäule R_t;

$$R = R_g + R_e + R_t \text{ und } R_t = \sum_1^n \frac{\varrho_i}{x_i} + \sum_1^n \frac{\varrho_k}{x_k}, \tag{14}$$

wo ϱ der spezifische elektrische Widerstand eines thermoelektrischen Drahtes ist. Das durch die Temperaturzunahme ΔT entstehende Potential ist

$$V = i \cdot R = n P \Delta T, \tag{15}$$

und aus Gleichung (12) folgt

$$\Delta T = E_a \left\{ 4 \sigma A T^3 (e_1 + e_2) + \sum_1^n \lambda_i x_i + \sum_1^n \lambda_k x_k + \frac{n^2 P^2 T}{R} \right\}^{-1}. \tag{16}$$

Daher ist die Eigenempfindlichkeit [Formel (9)]:

$$Q = \frac{i R^{1/2}}{E_a}$$

$$= \frac{n P \left\{ 4 \sigma A T^3 (e_1 + e_2) + \sum_1^n \lambda_i x_i + \sum_1^n \lambda_k x_k + n^2 P^2 T \left(R_g + R_e + \sum_1^n \frac{\varrho_i}{x_i} + \sum_1^n \frac{\varrho_k}{x_k} \right)^{-1} \right\}^{-1}}{\left(R_g + R_e + \sum_1^n \frac{\varrho_i}{x_i} + \sum_1^n \frac{\varrho_k}{x_k} \right)^{1/2}}. \tag{17}$$

In Gleichung (17) wurden die einzelnen thermoelektrischen Drähte als unabhängige Variable betrachtet, da für Metalle von großer thermoelektrischer Kraft (wie Wismut, Wismutlegierungen und Tellur) das Wiedemann-Franzsche Gesetz merklich versagt; oft haben verschiedene Teilstücke eines einfachen Drahtes verschiedene Werte für P, λ und ϱ. Die beste Widerstandsverteilung in der Thermosäule unter den $2n$-Drähten erhält man, wenn folgende Gleichung erfüllt ist [was auch für Gleichung (17) verwendet wurde]:

$$\frac{\partial Q}{\partial x_{i=1}} = \cdots = \frac{\partial Q}{\partial x_{i=n}} = \frac{\partial Q}{\partial x_{k=1}} = \cdots = \frac{\partial Q}{\partial x_{k=n}} = 0. \tag{18}$$

Ihre Lösung gibt:

$$\left(\frac{\lambda}{\varrho} x^2 \right)_{i=1} = \cdots = \left(\frac{\lambda}{\varrho} x^2 \right)_{i=n} = \left(\frac{\lambda}{\varrho} x^2 \right)_{k=1} = \cdots = \left(\frac{\lambda}{\varrho} x^2 \right)_{k=n} = \text{Konst.}, \tag{19}$$

d. h. daß der Quotient von Wärmeleitfähigkeit und elektrischem Widerstand für die einzelnen thermoelektrischen Drähte denselben Wert haben muß. Will man die Wiedemann-Franzsche Zahl $L = \lambda \varrho T^{-1}$ verwenden, so kann Gleichung (19) in folgender Weise geschrieben werden:

$$\frac{L_{i=1}}{R_{i=1}^2} = \cdots = \frac{L_{i=n}}{R_{i=n}^2} = \frac{L_{k=1}}{R_{k=1}^2} = \cdots = \frac{L_{k=n}}{R_{k=n}^2} = \frac{\text{Konst.}}{T}, \qquad (20)$$

wo $R_{i=1}$ der elektrische Widerstand des Drahtes 1 vom Typus i ist usw.

Sind die zwei thermoelektrischen Metalle i und k homogen und ist ihre Wiedemann-Franzsche Zahl L_i bzw. L_k, so transformiert sich Gleichung (17) in

$$Q = n P (R_g + R_e + R_l)^{-1/2} \left\{ 4\sigma A T^3 (e_1 + e_2) + \frac{n^2 T}{R_l} (L^{1/2} + L_k^{1/2})^2 + \frac{n^2 P^2 T}{R_g + R_e + R_l} \right\}^{-1}. \qquad (21)$$

wo die durch Gleichung (20) angegebene Bedingung der optimalen Leitfähigkeit verwendet wurde.

Kompensierte Vakuum-Thermosäulen. Die kompensierte Thermosäule besteht aus zwei in Serie geschalteten unkompensierten Thermosäulen, daher wirkt der halbe elektrische Widerstand der Thermosäule als äußerer Widerstand, was den Nutzeffekt verkleinert; der Vorteil hingegen ist, daß an Stabilität gewonnen wird und die durch die Brownsche Bewegung gesetzte Grenze der Empfindlichkeit leichter erreicht werden kann. Die Eigenempfindlichkeit Q einer kompensierten Vakuum-Thermosäule lautet in Zusammenhang mit Gleichung (21):

$$Q = n P (R_g + R_e + R_l)^{-1/2} \left\{ 4\sigma A T^3 (e_1 + e_2) + \frac{2n^2 T}{R_l} (L_i^{1/2} + L_k^{1/2})^2 + \frac{2n^2 P^2 T}{R_g + R_e + R_l} \right\}^{-1}, \qquad (22)$$

wo in R_l der Widerstand der Kompensationslötstellen mit inbegriffen ist. Der Verlust an Peltier-Wärme ist doppelt so groß wie bei unkompensierten Thermosäulen, da der thermoelektrische Strom die warmen Lötstellen abkühlt und die kalten erwärmt.

Vakuum-Mikroradiometer. Im Mikroradiometer sind Thermosäule und Galvanometer zu einem Instrument vereint, und daher sind die vorhergehenden Gleichungen für Galvanometer und Thermosäulen auch für sie vollkommen anwendbar. Man hat den Vorteil, daß der Galvanometerwiderstand wie auch der äußere Widerstand auf ein Minimum reduziert werden kann.

Thermosäulen und Mikroradiometer in Luft. Die Einwirkung der Luft auf Thermosäulen und Mikroradiometer kann in die Grundgleichung (12) mit einbezogen werden, indem man rechts den Wärmeverlust des Empfängers und der thermoelektrischen Drähte durch die Luft hinzufügt.

Der Wärmeverlust des Empfängers hängt von seiner Gestalt ab; ist aber die Länge l im Verhältnis zur Breite b groß (so wie beim Bild eines Spektrometerspaltes), so gibt folgende Formel annähernd den Verlust des Empfängers an[1]):

$$V_{LE} = \frac{2\pi C l}{2{,}3 \log \frac{4l}{b} - 0{,}255}, \tag{23}$$

wo, bei Zimmertemperatur, $C = 2{,}44 \cdot 10^{-4}$ Watt/cm Grad ist. Der Wärmeverlust eines thermoelektrischen Drahtes von der Länge l' und vom Radius r wird annähernd durch die folgende Formel ausgedrückt:

$$V_{LD} = \frac{\pi C l'}{2{,}3 \log \frac{l'}{r} - 0{,}255}, \tag{24}$$

in der angenommen wird, daß der Temperaturgradient im Drahte überall gleich ist. Ist l' viel größer als r, was bei Thermosäulen der Fall ist, so ist der Wärmeverlust des Drahtes proportional der Länge l' und unabhängig von r. Tatsächlich wächst der Wärmeverlust durch Luft nur um ungefähr 10%, wenn man den Querschnitt und auch die Leitfähigkeit eines dünnen Drahtes um das Zehnfache vergrößert. Aus diesem Grunde ist es möglich, daß die Oberfläche der Drähte zwar kleiner, aber ihr Wärmeverlust durch Luft doch größer ist als der des Empfängers. Zieht man nun den Wärmeverlust des Empfängers und den der Drähte durch Luft in Betracht, so wird die Eigenempfindlichkeit einer Thermosäule:

$$Q = \frac{n P}{R^{1/2}} \left\{ 4\sigma A T^3 (e_1 + e_2) + \frac{2\pi C l}{2{,}3 \log \frac{4l}{b} - 0{,}255} + \frac{4 n^2 T}{R_t} (L_i^{1/2} + L_k^{1/2})^2 + \frac{n \pi C l'}{2{,}3 \log \frac{l'}{r} - 0{,}255} \right\}^{-1}. \tag{25}$$

Beispiele für die Empfindlichkeit von Thermosäulen und Mikroradiometern. Die Bedingungen zur Erreichung des maximalen Q [in der Gleichung (21) usw.] können durch Differentialrechnung ermittelt werden, doch macht es die praktische Überlegung oft notwendig, den Einfluß der Abweichung vom Maximum zu kennen, was durch die graphische Analyse ermöglicht wird. Aus den Gleichungen ist zu ersehen, daß R_e und R_g möglichst klein sein sollen. Bei einem Drehspulgalvanometer begrenzt die

[1]) Emil Warburg, Über Wärmeleitung. Berlin, J. Springer, 1924.

Schwierigkeit der Stromzuleitung zur Drehspule den Wert von $R_e + R_g$. In den folgenden Beispielen wird $R_e + R_g = 15$ Ohm für Thermosäulen mit Galvanometer verwendet. Für Mikroradiometer wird $R_e + R_g = 0{,}2$ Ohm gewählt. Für das Emissionsvermögen wird in den folgenden Beispielen $e_1 + e_2 = 1$ gewählt, da diese Bedingung in der Praxis oft verwirklicht ist. Die folgenden Angaben sind für die thermoelektrischen Metalle Eisen und Konstantan berechnet, für die folgende Werte gewählt werden[1]):

	P $\mu V/^0$ C	$L \cdot 10^8$ Watt Ohm/^{0} C^2
Eisen	+ 16,6	2,58
Konstantan (40 % Ni — 60 % Cu) . . .	— 39,0	3,54

Fig. 2 zeigt den Verlauf der Empfindlichkeit in Abhängigkeit von R_t einer Vakuumthermosäule mit einer Oberfläche von 1 mm² und mit einem Galvanometer von 15 Ohm Widerstand für 1, 2 und 3 Lötstellen. In Fig. 3 ist die Empfängeroberfläche 3 mm². Die gestrichelten Kurven entsprechen kompensierten Thermosäulen. In vielen Fällen ist es günstig, die Empfindlichkeit kompensierter und unkompensierter Thermosäulen zu vergleichen; die einen haben doppelte Anzahl heißer Lötstellen als die anderen; doch ist die Schwierigkeit der Konstruktion ungefähr dieselbe. Alle Kurven zeigen deutlich, daß ein zu kleiner Widerstand der thermoelektrischen Drähte die Empfindlichkeit stark beeinträchtigen kann, während ein zu großer Widerstand die Empfindlichkeit kaum beeinflußt. Dementsprechend sollte der Widerstand pro Lötstelle für Empfänger von 1 mm² immer mehr als 10 Ohm und für solche von 3 mm² mehr als 5 Ohm betragen. In diesen

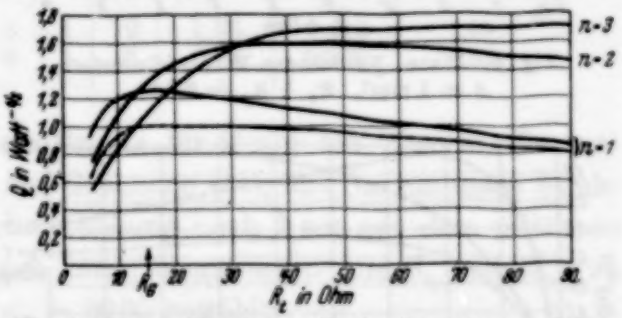


Fig. 2. Eisen—Konstantan-Hochvakuumthermosäule. $A = 1$ mm², $R_e + R_g = 15\ \Omega$.

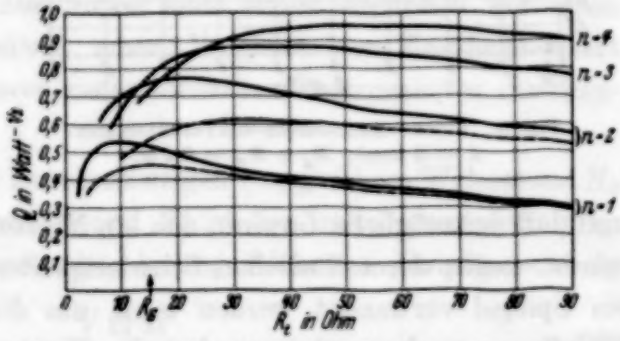


Fig. 3. Eisen—Konstantan-Hochvakuumthermosäule. $A = 3$ mm², $R_e + R_g = 15\ \Omega$.

[1]) C. H. Cartwright, Ann. d. Phys. **18**, 656, 1933.

Beispielen ist der Empfindlichkeitsverlust durch Peltier-Wärme ungefähr 1% und kann daher vernachlässigt werden; eine größere Rolle spielt die Peltier-Wärme nur bei Verwendung von Metallen mit großer thermoelektrischer Kraft.

Fig. 4 und 5 geben die Eigenempfindlichkeit von Mikroradiometern mit $R_e + R_g = 0{,}2$ Ohm an. Aus Fig. 4 ist es auch ersichtlich, daß für eine Empfängeroberfläche von 1 mm² eine Lötstelle geeigneter ist als zwei. Für eine 3 mm²-Empfängeroberfläche hat eine Lötstelle ungefähr dieselbe Empfindlichkeit wie zwei.

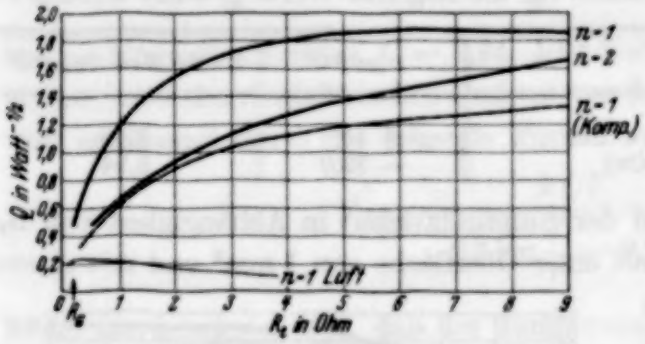


Fig. 4. Eisen—Konstantan-Mikroradiometer. $A = 1$ mm², $R_e + R_g = 0{,}2\ \Omega$.

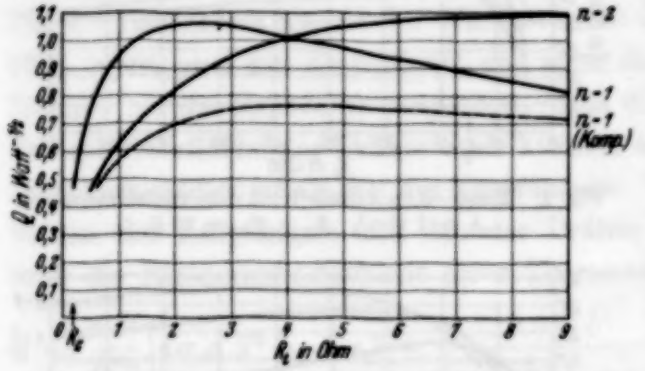


Fig. 5. Eisen—Konstantan-Mikroradiometer. $A = 3$ mm², $R_e + R_g = 0{,}2\ \Omega$.

Die untere Kurve in Fig. 4 ist aus Gleichung (25) für Mikroradiometer in Luft berechnet. Die Empfängeroberfläche ist $2 \times {}^1/_2$ mm² und die thermoelektrischen Drähte sind 2 mm lang.

Aus diesen Beispielen können wir schließen, daß eine Vakuumthermosäule empfindlicher als ein Mikroradiometer in Luft gemacht werden kann und daß der mögliche Gewinn, den ein Mikroradiometer im Vakuum liefern würde, wegen der technischen Schwierigkeiten nicht lohnend wäre. Wenn ein Spiegel verwendet werden muß, um die Strahlungsenergie auf den Empfänger zu konzentrieren, hat die Thermosäule gegenüber dem Mikroradiometer den großen Vorteil, daß sie leichter klein gemacht und auf die optische Achse eines stark konzentrierenden Spiegels gebracht werden kann. Diese Beispiele zeigen ferner, daß die Verkleinerung des Galvanometerwiderstandes die Erreichung der Maximalempfindlichkeit mit einer kleineren Lötstellenzahl ermöglicht; doch wird die zu erreichende Empfindlichkeit nicht nennenswert vergrößert, selbst wenn man den Widerstand von 15 auf 0,2 Ohm verkleinert.

Tabelle 1.

Instrument	$R_e + R_g$ Ohm	A mm²	n	R_l Ohm	Q Watt$^{-1/2}$	$S_{t_0=1\,\mathrm{sec}}$ Watt$^{-1/2}$	$E_{\min}$ für $\begin{cases} t_0 = 1\,\mathrm{sec} \\ g = 1\,\% \end{cases}$ Watt
Nicht-kompensierte Thermosäule	15	1	1	15	1,24	0,391	$1{,}14 \cdot 10^{-8}$
	15	1	2	40	1,60	0,504	0,89
	15	1	3	90	1,73	0,544	0,82
	15	3	1	9	0,54	0,170	2,63
	15	3	2	20	0,76	0,240	1,78
	15	3	3	40	0,88	0,278	1,61
	15	3	4	50	0,96	0,303	1,48
Kompensierte Thermosäule	15	1	1	15	1,05	0,331	1,35
	15	3	1	15	0,46	0,145	3,08
	15	3	2	30	0,62	0,196	2,28
Nicht-kompensiertes Mikroradiometer	0,2	1	1	8	1,90	0,598	0,75
	0,2	3	1	2	1,06	0,334	1,34
	0,2	3	2	9	1,10	0,347	1,29
Kompensiertes Mikroradiometer	0,2	1	1	9	1,33	0,419	1,09
	0,2	3	1	5	0,78	0,246	1,82

In Tabelle 1 sind die Maximalwerte für Q aus den Kurven, die entsprechenden Werte von $S_{t_0=1}$ aus Gleichung (11), und die minimale Strahlungsenergie, die durch einfache Ablesung nach 1 sec mit dem mittleren Fehler von 1% bestimmt werden kann, eingetragen. Um S_{t_0} und $E_{\min}$ zu berechnen, wurde willkürlich $\eta_a = 80\%$ gewählt.

Bolometer. Die von Bosworth[1]) kürzlich entwickelte Technik für Anfertigung von Bolometern aus Nickel nach einem einfachen Verfahren läßt es wünschenswert erscheinen, einen Vergleich der Empfindlichkeit von Bolometern mit den anderen radiometrischen Instrumenten durchzuführen.

Für ein Bolometer mit vier Brückenzweigen von gleichem Widerstand R_b und mit einem Galvanometerwiderstand R_g ist der Galvanometerstrom i_g, hervorgerufen durch eine Widerstandsänderung ΔR in dem Empfängerzweig

$$i_g = \frac{V \Delta R}{4 R_b (R_b + R_g) + \Delta R (2 R_g + 3 R_b)}, \tag{26}$$

wo V die an die Brücke angelegte Spannung bedeutet. Wir wollen annehmen, daß diese Spannung unabhängig von ΔR sei. Der Bolometerwiderstand kann so groß gemacht werden, daß das zweite Glied in dem Nenner mit ΔR vernachlässigt werden kann; dann sind die Galvanometerausschläge proportional zu der Strahlungsintensität.

[1]) R. C. L. Bosworth, Trans. Faraday Soc. **30**, 554, 1934.

Wenn die zu messende Strahlung nicht auf das Bolometer fällt, so stellt folgende Gleichung den Gleichgewichtszustand des Empfängers dar:

$$i^2 R_b = \sigma A (e_1 + e_2)(T^4 - T_0^4) + C(T - T_0), \tag{27}$$

wo T die absolute Temperatur des Empfängers und T_0 die Temperatur der Umgebung (Zimmertemperatur) ist. Der Faktor C (von T abhängig) ist 1. der Wärmeverlust durch Leitung des Empfängers, 2. eine Korrektur wegen der nicht vollkommenen Gleichmäßigkeit der Temperatur und 3., falls das Bolometer sich in Luft befindet, auch der Wärmeverlust durch Luft; diese Größe wird an einer weiteren Stelle näher besprochen. Der Heizstrom des Empfängers ist

$$i = \frac{V}{2 R_b}. \tag{28}$$

Wenn Strahlung auf den Empfänger fällt und eine Temperaturerhöhung ΔT verursacht, dann ist für den Gleichgewichtszustand

$$E_a + (i + \Delta i)^2 (R_b + \Delta R_b) = \sigma A (e_1 + e_2) \{(T + \Delta T)^4 - T_0^4\} + C(T + \Delta T - T_0). \tag{29}$$

Durch Kombination von (27) und (29) ergibt sich

$$E_a + i^2 \Delta R_b + 2 i R_b \Delta i = 4 \sigma A T^3 \Delta T + C \Delta T, \tag{30}$$

wo der Einfachheit halber die Ausstrahlung der Vorder- und Rückseite des Empfängers zu $e_1 + e_2 = 1$ gewählt wurde. Mit Rücksicht auf

$$\Delta i = - \frac{V \Delta R_b (3 R_b + 2 R_g)}{8 R_b^2 (R_b + R_g)}$$ [1]),

erhält man [2])

$$E_a = \frac{V \Delta R_b}{8 R_b (R_b + R_g)} + 4 \sigma A T^3 \Delta T + C \Delta T. \tag{31}$$

Wenn α der Temperaturwiderstandskoeffizient des Empfängers ist, so gilt

$$\Delta R_b = \alpha R_b \Delta T. \tag{32}$$

Die Eigenempfindlichkeit des Bolometers, definiert durch Gleichungen (9) und (11), wo R den gesamten Widerstand im Galvanometerkreis für den

---

[1]) Diesen Ausdruck für Δi erhält man, wenn man die Stromverteilung in der Brücke berechnet für den Fall, daß allein der bestrahlte Widerstand sich um ΔR_b ändert. — [2]) Der Term $\frac{V^2 \Delta R_b}{8 R_b (R_b + R_g)}$ konnte vernachlässigt werden ohne merklichen Einfluß auf das Ergebnis; vgl. E. Warburg, G. Leithäuser u. Ed. Johansen, Ann. d. Phys. **24**, 27, 1907.

aperiodischen Grenzfall bedeutet (in unserem Beispiel, wo alle Brückenzweige gleich sind, ist $R = R_g + R_b$), ist daher

$$Q = \frac{i_g R^{1/2}}{E_a} = \frac{V \alpha}{4 (R_b + R_g)^{1/2} \left(\frac{V^2 \alpha}{8 (R_b + R_g)} + 4 \sigma A T^3 + C \right)}. \quad (33)$$

Hier sind V und T voneinander abhängig, so daß unter Verwendung der Gleichungen (27) und (28) V eliminiert werden kann:

$$Q = \frac{R_b^{1/2} \alpha \{\sigma A (T^4 - T_0^4) + C (T - T_0)\}^{1/2}}{2 (R_b + R_g)^{1/2} \left\{ \frac{R_b \alpha}{2 (R_b + R_g)} [\sigma A (T^4 - T_0^4) + C (T - T_0)] + 4 \sigma A T^3 + C \right\}}. \quad (34)$$

Ist R_b wie üblich von der Größenordnung 100 Ohm, so kann der Faktor C vernachlässigt werden, wenn der Empfänger sich im Hochvakuum befindet [1]; C ist gleich V_{LE} laut Gleichung (23), falls der Empfänger in Luft ist. Für ein Vakuumbolometer mit so großem Widerstand, daß C vernachlässigt werden kann, hat man daher

$$Q = \frac{\alpha R_b^{1/2} (T^4 - T_0^4)^{1/2}}{2 (R_b + R_g)^{1/2} A^{1/2} \sigma^{1/2} \left\{ \frac{R_b \alpha (T^4 - T_0^4)}{2 (R_b + R_g)} + 4 T^3 \right\}}. \quad (35)$$

Für die bekannten Metalle beträgt α ungefähr 0,004 Grad^{-1} und die Größe $R_b \alpha (T^4 - T_0^4)/2 (R_b + R_g)$ ist klein im Verhältnis zur Größe $4 T^3$ auch für $R_g = 0$; dies wird noch klarer aus den Daten in Fig. 6. Hieraus können einige allgemeine Eigenschaften des Bolometers abgeleitet werden: 1. Es ist vorteilhaft, einen kleinen Widerstand im Galvanometer und einen großen Widerstand in den Bolometerzweigen zu haben. 2. Die Empfindlichkeit ist proportional $A^{-1/2}$, wie auch für Thermosäulen, wenn man die richtige Zahl von Lötstellen benutzt. 3. Ein negativer Temperaturkoeffizient ist erwünschter als ein positiver. Aus diesem Grunde wäre es interessant, nichtmetallische Materialien bezüglich ihrer Verwendung als Bolometer zu prüfen. 4. Die Empfindlichkeit ist angenähert proportional dem Temperaturkoeffizienten. 5. Falls das Bolometer in Luft ist, anstatt im Hochvakuum

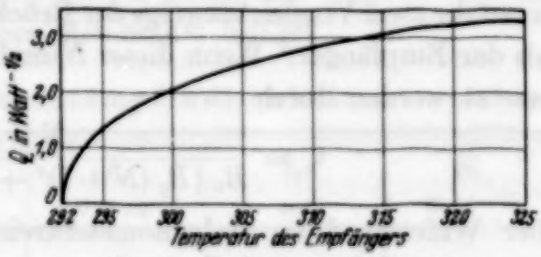


Fig. 6. Hochvakuum-Bolometer.
$\alpha = 0{,}004$ Grad^{-1}, $A = 1$ mm^2, $T_0 = 292^0$ abs.

[1]) Diese Betrachtung entspricht dem Fall eines Metallempfängers, wo das Wiedemann-Franzsche Gesetz annähernd gültig ist; sonst muß R_b größer sein.

und der Energieverlust durch die Luftableitung n-mal größer ist als durch Strahlung, so vermindert sich bei gleichen Temperaturbedingungen die Empfindlichkeit $(n+1)^{-1/2}$-mal wegen der Luftanwesenheit[1]).

Tabelle 2. Vakuumbolometerempfindlichkeit.
$T_0 = 292^0$ K. $R_b = 150\,\Omega$. $R_g = 15\,\Omega$. $\alpha = 0{,}004$ Grad^{-1}.

T ° K	Q Watt$^{-1/2}$	$S_{t_0=1\,\mathrm{sec}}$ Watt$^{-1/2}$	$E_{\min}$ für $t_0=1$ sec, $g=1\,\%$ Watt	T ° K	Q Watt$^{-1/2}$	$S_{t_0=1\,\mathrm{sec}}$ Watt$^{-1/2}$	$E_{\min}$ für $t_0=1$ sec, $g=1\,\%$ Watt
293	0,77	0,24	$1{,}84 \cdot 10^{-8}$	320	3,32	1,05	$0{,}43 \cdot 10^{-8}$
296	1,53	0,48	0,93	332	3,54	1,12	0,40
300	2,08	0,66	0,68	370	3,78	1,19	0,38
305	2,52	0,80	0,56	400	3,69	1,16	0,39
312	2,94	0,93	0,48				

Fig. 6 zeigt den Verlauf der Eigenempfindlichkeit Q als Funktion der benutzten Temperatur für ein Bolometer von 1 mm², $R_b = 150$ Ohm, $R_g = 15$ Ohm und $\alpha = 0{,}004$ Grad^{-1} (nach Bosworths Angaben über dünne Nickelfolien). Tabelle 2 enthält für dieses Bolometer bei verschiedenen Temperaturen T die entsprechenden Werte von Q, die Empfindlichkeit $S_{t_0=1}$ [nach Gleichung (11)] und die kleinste mit einem mittleren Fehler $g = 1\,\%$ meßbare Strahlungsenergie $E_{\min}$ [nach Gleichung (6)]. Wie in den früheren Zahlenbeispielen wurde η_a willkürlich gleich 80% gewählt.

Die Empfindlichkeit des Bolometers kann um 40% vergrößert werden, wenn die zwei Vergleichszweige der Brücke einen größeren Widerstand haben als der Empfänger. Wenn dieser N-mal größer ist, so kann Gleichung (26) ersetzt werden durch

$$i_g = \frac{N V \Delta R}{R_b \{R_g (N+1)^2 + 2 R_b N (N+1)\}}. \tag{36}$$

Der Widerstand im Galvanometerkreis, der die aperiodische Dämpfung verursacht, $R = R_b + R_g$, wird zu $R = \frac{2 N R_b}{N+1} + R_g$. Unter den günstigsten Bedingungen $R_g \ll R_b$ und $N = \infty$ wird die Empfindlichkeit $\sqrt{2}$-mal größer als die eines Bolometers mit $R_g \ll R_b$ und $N = 1$.

Ein Vergleich mit den Angaben für andere Instrumente zeigt, daß die Eigenempfindlichkeit für ein Vakuumbolometer aus dünner Nickelfolie

[1]) Bei maximaler Belastung kann mit dem Vakuumbolometer die drei- bzw. fünffache Empfindlichkeit im Vergleich zu der des Luftbolometers erreicht werden; für kleine Belastung, wie man in Fig. 6 sehen wird, ist der Unterschied größer. Diese stehen im Einklang mit den experimentellen Angaben; vgl. E. Buchwald, Ann. d. Phys. **33**, 928, 1910; E. Warburg, G. Leithäuser u. Ed. Johansen, ebenda **24**, 25, 1907.

etwa zweimal größer ist als die einer Eisen-Konstantan-Vakuumthermosäule, und etwa die gleiche ist wie die einer gut konstruierten Wismutlegierung-Vakuumthermosäule. Zumindest im Prinzip, kann ein Bolometer genügend symmetrisch gemacht werden (oder, im Notfall, ausgeglichen werden), so daß es verhältnismäßig unempfindlich gegen Schwankungen des Batteriestromes wird.

Es scheint jedoch, daß, solange kein Material mit höherem Temperatur-Widerstandskoeffizienten als Nickel gefunden ist, eine Thermosäule geeigneter für allgemeine radiometrische Messungen ist, denn sie ist einfacher und benötigt keine Batterie.

Radiometer. Die maximale radiometrische Kraft, die zwischen den hohen und tiefen Druckbereichen — wo sie auch theoretisch formuliert werden könnte — liegt (ungefähr bei 0,06 mm Hg), kann durch empirische Formeln[1]) ausgedrückt werden; doch bringt der Wunsch, aperiodisch gedämpfte bewegliche Systeme zu haben, theoretische Schwierigkeiten mit sich, die es gegenwärtig noch nicht erlauben, die Eigenempfindlichkeit von Radiometern mit Hilfe der allgemeinen Formeln, die für Thermosäulen mit Galvanometern abgeleitet wurden, zu behandeln. Praktisch kann der aperiodisch gedämpfte Zustand leicht erreicht werden, 1. weil sich die Dämpfungskraft als Funktion des Druckes in der Nähe des Empfindlichkeitsmaximums viel mehr ändert als die radiometrische Kraft und 2. da die Dämpfungskraft dadurch vergrößert werden kann, daß man das System in die Nähe des Fensters oder einer Membran[2]) bringt.

Tabelle 3. Radiometerempfindlichkeit.

Radiometer	A mm²	K Dyn cm	t_0 sec	S_{t_0} Watt$^{-1/2}$
von Hettner . . .	$0{,}5 \cdot 2{,}0 = 1{,}0$	$80 \cdot 10^{-5}$	6	0,11
Nach Tear	$1{,}1 \cdot 2{,}1 = 2{,}3$	$1{,}26 \cdot 10^{-5}$	10	0,29

In Tabelle 3 sind die Werte von S_{t_0} aus Formel (3) für ein Hettnersches Radiometer und für ein Doppelflügelradiometer, welches ich [nach Angaben von Tear[3])] verfertigte und welches unter 20 verschiedenen Systemen das empfindlichste war, berechnet. Beide Radiometer der Tabelle 3 waren aperiodisch gedämpft. Die Empfindlichkeit S_{t_0} ist ungefähr

[1]) G. Hettner, ZS. f. Phys. **27**, 12, 1924; M. Knudsen, Ann. d. Phys. **6**, 129, 1930; W. Gerlach u. W. Schütz, ZS. f. Phys. **78**, 43, 1933. — [2]) G. Hettner, ZS. f. Phys. **47**, 499, 1928. — [3]) I. D. Tear, Phys. Rev. **23**, 641, 1924.

zehnmal kleiner als wie sie für eine Vakuumthermosäule mit Galvanometer von derselben Schwingungsdauer und mit der gleichen Empfängeroberfläche[1]) möglich wäre. Hettner[2]) beschreibt ein Radiometer mit der Schwingungsdauer von 25 sec, bei dem $K = 1{,}9 \cdot 10^{-5}$ dyn cm ist, was auf einer Meterskale einem Ausschlag von 156300 mm für eine Meter-Hefner-Kerze äquivalent ist. Berücksichtigt man, daß ein Spiegel von 15 mm Durchmesser das Licht auf den Empfänger konzentriert, so ist $S_{t_0=25}$ gleich 1,1 Watt$^{-1/2}$. Dieser Wert von S ist kleiner als derjenige, den man bei einer Eisen-Konstantan-Vakuumthermosäule erreichen kann.

Es mag wohl bei speziellen Arbeiten auch dafür Gründe geben, daß ein Radiometer einer Thermosäule vorzuziehen wäre. Außer dem Vorteil großer primärer Ausschläge, kann ein Radiometer durch den Kompensationsempfänger und durch große Symmetrie des Systems sehr stabil gemacht werden. Ferner erfordert eine Thermosäule für die maximale Empfindlichkeit ein Vakuum von mindestens 10^{-4} mm Hg, dagegen ein Radiometer nur ein solches von 0,06 mm Hg, was viel leichter zu erhalten ist.

Überblick. Als Beispiel wurde für die Thermosäulen und Mikroradiometer Eisen und Konstantan gewählt, da diese homogen sind und man ihre thermoelektrische Kraft und Wiedemann-Franzsche Zahl gut kennt. Wismut, Wismutlegierungen und Tellur haben eine größere thermoelektrische Kraft als Eisen und Konstantan, doch ist es sehr wahrscheinlich, daß sie bei der gewöhnlichen Verwendung für Thermosäulen oft eine kleinere Empfindlichkeit als richtig verwendetes Eisen und Konstantan liefern. Der Grund dafür ist die große, für kleine Verunreinigungen und verschiedene kristallinische Orientierungen sehr empfindliche Wiedemann-Franzsche Zahl und thermoelektrische Kraft[3]).

Selbst für inhomogene thermoelektrische Metalle muß zur Charakterisierung der Thermosäule Formel (21) verwendet werden, da die Zahl der Lötstellen und der angenäherte Widerstand der Thermosäule vor Beginn der Konstruktion gewählt werden müssen. Zu diesem Zweck kann aus der

---

[1]) Hettner zeigte, daß diese radiometrische Kraft zunimmt, falls die Energie in der Mitte des Empfängers konzentriert wird und ein Temperaturgradient vorhanden ist; in diesem Falle wird auch die Dämpfungskraft so vergrößert, so daß der Wert von S abnimmt. Zieht man in Betracht, daß aperiodisch gedämpfte Systeme vorteilhafter sind, so ist es günstig, kleine Empfänger zu benutzen, wie auch für die anderen Instrumente. — [2]) G. Hettner, ZS. f. Phys. **27**, 12, 1924. — [3]) Die thermoelektrische Kraft für Wismut gegen Kupfer ändert sich von 57 bis 107 μV/°C allein schon je nach der Kristallorientierung; vgl. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. **63**, 1929.

folgenden empirischen Formel ein Mittelwert für die Wiedemann-Franzsche Zahl annähernd berechnet werden[1]):

$$L = \frac{\lambda \varrho}{T} = 2{,}32 \cdot 10^{-8} + \frac{3{,}0 \cdot 10^{-3}}{T} \varrho \frac{\text{Watt Ohm}}{{}^{0}\text{C}^{2}}. \tag{37}$$

Nun kann zur Konstruktion, nachdem die Zahl der Lötstellen und auch annähernd der Widerstand gewählt worden sind, die allgemeine Formel (17) verwendet werden. Durch die schon erwähnte, von mir angegebene experimentelle Methode[1]) kann man die Wärmeleitfähigkeit und den elektrischen Widerstand jedes einzelnen Drahtes messen, ebenso die thermoelektrische Kraft. Diese Methode ist besonders zur Herstellung von Thermosäulen aus 1 bis 5 mm langen Drähten geeignet.

Leider ist eine große thermoelektrische Kraft gewöhnlich von einer großen Wiedemann-Franzschen Zahl begleitet, doch gelingt es, doppelt so empfindliche Thermosäulen und Mikroradiometer zu konstruieren als aus Eisen und Konstantan, falls man die Änderung der thermoelektrischen Kraft und der Wiedemann-Franzschen Zahl der Wismutlegierungen berücksichtigt.

Die große Verschiedenheit der Empfindlichkeit von Thermosäulen, die ja größtenteils intuitiv konstruiert werden, scheint dadurch erklärt zu sein, daß Thermosäulen in den meisten Fällen weniger empfindlich sind als wie sie sein sollten, was 1. von der Unvollkommenheit des Vakuums herrührt (eine exakt konstruierte Vakuum-Thermosäule sollte im Hochvakuum ungefähr die 20fache Empfindlichkeit haben als in Luft; beim Übergang von 10^{-3} zu 10^{-4} mm Hg sollte die Empfindlichkeit verdoppelt werden), 2. davon, daß die thermoelektrische Kraft der Wismutlegierungen kleiner ist als wie sie gewöhnlich (mit 120 μVolt/°C) angenommen wird und 3. davon, daß man die große Abweichung des Wismuts und insbesondere der Wismutlegierungen vom Wiedemann-Franzschen Gesetz vernachlässigt, daher zu dicke thermoelektrische Drähte verwendet, was am steilen Teil der Kurve in Fig. 2 zu 5 zu erkennen ist.

Es ist interessant, zu überlegen, in wie großer Annäherung Thermosäulen einer idealen Wärmemaschine ähnlich sind. Der thermodynamische Nutzeffekt η_T, mit dem eine Thermosäule die absorbierte Energie in elektrische Energie verwandelt, ist

$$\eta_T = \frac{i^2 R t_0}{E_a t_0} \cdot \frac{T}{\Delta T} = \frac{Q^2 T}{E_a \Delta T} = \frac{\eta_a Q P T}{R^{1/2}}. \tag{38}$$

[1]) C. H. Cartwright, Ann. d. Phys. **18**, 656, 1933.

Diese Faktoren sind aber alle voneinander abhängig. Benutzt man die Angaben der Tabelle 1 für die Eisen-Konstantan-Vakuumthermosäule mit $A = 1\,\text{mm}^2$, $n = 3$, $T = 292^0\,\text{C}$, $Q = 1{,}73\,\text{Watt}^{-1/2}$, $R = 105\,\text{Ohm}$ und $P = 55\,\mu\text{Volt}/^0\text{C}$, so ist nach Gleichung (38) η_T gleich 0,81%. Für uns ist aber $\eta_T^{1/2}$ wesentlich, da durch eine n-fache Zunahme von η_T die Ausschläge bloß $n^{1/2}$-mal größer werden. In unserem Beispiel ist $\eta_T^{1/2}$ gleich 9%, und durch Verwendung von Wismutlegierungen statt Eisen-Konstantan könnte $\eta_T^{1/2}$ bis 20% erhöht werden. Dies besagt: Wäre die Thermosäule eine vollkommene Wärmemaschine, so hätte sie auch nur die fünffache Empfindlichkeit der jetzt möglichen. Dieses Resultat ist auch aus Gleichung (21) zu ersehen, die zeigt, daß, wenn das Wiedemann-Franzsche Gesetz gültig ist (der günstigste Fall) und eine thermoelektrische Kraft von 300 μVolt/°C angenommen wird, der Wärmeverlust durch Peltier-Effekt ebenso groß ist als durch Leitung der Drähte.

Der thermodynamische Nutzeffekt eines Radiometers ist von derselben Größenordnung wie für Vakuumthermosäulen. Man sieht aber, daß der thermodynamische Nutzeffekt zum Vergleich radiometrischer Instrumente allein nicht geeignet ist; denn hätten zwei Instrumente, das eine in Luft und das andere im Vakuum, denselben thermodynamischen Nutzeffekt, dann würde das Instrument im Vakuum eine größere nützliche Empfindlichkeit besitzen. Dies erklärt qualitativ, weshalb die Empfindlichkeit einer Vakuum-Thermosäule größer ist als die eines Radiometers, welches infolge der Gasreste bei einem kleineren ΔT arbeitet.

Die Empfindlichkeit von Vakuumthermosäulen kann über die hier angegebenen Werte hinaus vergrößert werden, indem man die Strahlung des Empfängers $(e_1 + e_2)$ verkleinert. Für Versuche im sichtbaren Spektralbereich absorbiert eine dünne Schicht von Platinschwarz sehr gut, doch hat sie für die ultrarote Strahlung bei Zimmertemperatur eine Emissionskraft (Maximum etwa bei 10 μ) von ungefähr 25%; daher bleibt das Resultat dasselbe, als wenn man das Licht auf einen ein Viertel so großen Empfänger konzentriert, was die Empfindlichkeit vergrößert und gleichzeitig die Optimalzahl der Thermolötstellen verkleinert. Ich erhielt dadurch, daß ich die Vakuum-Thermosäule bei der Temperatur von flüssiger Luft verwendete[1]) eine große Empfindlichkeitszunahme; die thermoelektrische Kraft wird hier auch größer, die Wiedemann-Franzsche Zahl günstiger und der Strahlungsverlust ungefähr 30mal kleiner. Vom thermodynamischen Standpunkt aus ist also nicht nur T dreimal kleiner, sondern auch ΔT

[1]) C. H. Cartwright, Rev. Scient. Instr. **4**, 382, 1933.

größer. Nach meinen ersten Versuchen schien die Thermosäule unter diesen Bedingungen ebenso stabil zu sein wie bei Zimmertemperatur, doch will ich, bevor ich behaupte, daß die durch Brownsche Bewegung gesetzte Grenze wirklich erreicht werden kann, noch Versuche mit verbesserten Apparaten machen.

Sehr schwache Ströme (bis 10^{-18} Amp.) können durch Verstärkerröhren festgestellt werden, was darauf schließen läßt, daß man solche auch für Thermosäulen (statt des Galvanometers) verwenden könnte; nun sind aber Verstärkerröhren hauptsächlich für die Spannung empfindlich und wegen des Schrot-Effektes nur bis zur Grenze von ungefähr 10^{-6} Volt brauchbar. Schwache Ströme werden daher so festgestellt, daß man sie durch einen hohen Widerstand fließen läßt, um eine merkliche Spannungsänderung zu erhalten; aus diesem Grunde können Verstärkerröhren ein Galvanometer nicht ersetzen. Ich glaube, es ist kein großer Gewinn zu erwarten, wenn man ein Galvanometer durch ein anderes Instrument ersetzen würde, weil seine $\eta_g^{1/2} = 40\,\%$ beträgt. Die Empfindlichkeit kann daher höchstens $2^1/_2$mal gesteigert werden etwa durch ein Instrument mit kontinuierlicher Bewegung, das, im Gegensatz zum Galvanometer, dauernd Arbeit leistet, nicht nur zwischen Beginn und Ende der Ablenkung.

Ein Instrument zur Strahlungsmessung, bei dem die thermische Ausdehnung eines bekannten Metalls benutzt wird[1]), und das die theoretische Grenzempfindlichkeit (begrenzt durch die Brownsche Bewegung) besitzt, ist unvorteilhafter als eine Thermosäule[2]).

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß, mit Ausschluß von photographischen Platten und Photozellen, zur Zeit Hochvakuum-Thermosäule mit Galvanometer das geeignetste Instrument zur Messung von Strahlungsenergien ist. Es ist auch experimentell möglich, ihre charakteristischen Angaben und ihre Konstruktion zu prüfen, um ihre maximale Empfindlichkeit zu erreichen.

Ich bin Herrn Prof. Dr. Czerny für seine freundlichen und wertvollen Ratschläge zu herzlichem Dank verpflichtet.

---

[1]) M. Weingeroff, Phys. ZS. d. Sowjetunion **1**, 304, 1932. — [2]) C. H. Cartwright, Physics **1**, 211, 1931.

Zur Theorie der Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernbewegung bei dreiatomigen, stabförmigen Molekülen.

Von **R. Renner** in Göttingen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. September 1934.)

Es wird die Schwingungsstruktur des Π-Terms für Moleküle vom CO_2-Typ unter Berücksichtigung der Wechselwirkung mit der Elektronenbewegung berechnet.

§ 1. Einleitung und Problemstellung. Der übliche quantenmechanische Weg in der Behandlung von Molekülzuständen ist der, daß man eine Trennung in Elektronen- und Kernbewegung vornimmt. Die Berechtigung für dieses Verfahren liegt darin, daß die Kernbewegung viel langsamer erfolgt als die Elektronenbewegung. Man begeht also nur einen kleinen Fehler, wenn man die Elektronenbewegung so berechnet, als ob die Kerne in ihrer instantanen Lage ruhen würden (Mehrzentrenproblem). Die mathematische Begründung hierfür ist von Born und Oppenheimer[1]) gegeben worden.

Diese Trennung in zwei voneinander *unabhängige* Bewegungsarten ist aber nur so lange gerechtfertigt, als die Frequenzen der Kernbewegung klein sind gegen die durch h dividierten Energiedifferenzen der Elektronenniveaus des Moleküls. Ein Beispiel dafür, daß eine genauere Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernbewegung wesentlich werden kann, bietet die Λ-Verdoppelung bei zweiatomigen Molekülen[2]). In diesem Falle handelt es sich um die Wechselwirkung des Kerndrehimpulses bei der Rotation des Moleküls mit dem Elektronendrehimpuls. Es könnte zunächst merkwürdig erscheinen, daß die kleinere Rotationsfrequenz und nicht die größere Schwingungsfrequenz mit den Elektronenfrequenzen gekoppelt ist. Der Grund dafür ist die hohe (Zylinder-) *Symmetrie* bezüglich der Kernverbindungslinie des zweiatomigen Moleküls. Diese Symmetrie bleibt während der Kernschwingung selbstverständlich erhalten und macht daher eine erhebliche Kopplung zwischen Schwingungs- und Elektronenfrequenzen unmöglich.

Bei mehratomigen Molekülen hingegen kann auch die Kernschwingung in analoger Weise wie die Rotation bei den zweiatomigen Molekülen mit der Elektronenbewegung in Wechselwirkung treten[3]). Ähnlich wie dort

---

[1]) M. Born u. R. Oppenheimer, Ann. d. Phys. **84**, 457, 1927. — [2]) F. Hund, ZS. f. Phys. **42**, 93, 1927; R. de L. Kronig, ebenda **46**, 814, 1928; **50**, 347, 1928; M. Born u. S. Flügge, Ann. d. Phys. **16**, 768, 1933. — [3]) G. Herzberg u. E. Teller, ZS. f. phys. Chem. (B) **21**, 410, 1933.

die Rotation des Moleküls kann hier die Schwingung zur Aufspaltung entarteter Elektronenzustände führen; und genau, wie dort die Rotationsstruktur durch die Entkopplung des Elektronendrehimpulses von der Figurenachse kompliziert wird, so muß man hier auf eine sehr verwickelte Schwingungsstruktur vorbereitet sein.

Als Beispiel für diesen Sachverhalt wollen wir in dieser Arbeit das CO_2-Molekül betrachten; es ist jedoch zu sagen, daß die folgenden Ableitungen und Ergebnisse ohne die geringste Änderung auf beliebige andere stabförmige, dreiatomige Moleküle zu übertragen sind. Da die drei Atome unseres Moleküls vom CO_2-Typ in der Ruhelage eine stabförmige, symmetrische Anordnung besitzen, d. h. daß das Modell Zylindersymmetrie bezüglich der Kernverbindungslinie und außerdem ein Symmetriezentrum aufweist, lassen sich die Elektronenzustände ganz ähnlich einteilen wie die des zweiatomigen Moleküls aus gleichen Atomen. Uns kommt es hier nur darauf an, daß man die Elektronenzustände nach ihrem Drehimpuls um die Molekülachse in Σ-, Π-, Δ- usw. Terme einteilen kann, je nachdem diese Drehimpulskomponente 0, ± 1, ± 2 usw. (in Einheiten $h/2\pi$) beträgt. Die Σ-Zustände sind unentartet, während die Π-, Δ- usw. Zustände zweifach entartet sind, entsprechend dem Umstand, daß der Elektronendrehimpuls einen Rechts- oder Linksdrehsinn um die Figurenachse haben kann. Das CO_2-Molekül besitzt drei *Normalschwingungen*, von denen die erste totalsymmetrisch, die zweite zum Symmetriezentrum (C-Atom) antisymmetrisch und die dritte entartet ist. Während bei den ersten beiden Normalschwingungen sich die Atome in der Molekülachse bewegen, ist die letzte eine *Knickschwingung*, die im allgemeinen einen Drehimpuls besitzt. Sie zerstört daher die strenge Linearität des Moleküls. Das hat zur Folge, daß die Entartung der Π-, Δ- usw. Terme aufspalten wird. Die Größe der Aufspaltung kann dabei durchaus von derselben Größenordnung sein wie die potentielle Energie der Knickschwingung, so daß die Bedingung, daß die Energiedifferenzen der Elektronenzustände groß gegen die Kernenergie sind, nicht mehr erfüllt ist. Man erkennt dies daraus, daß die Änderung der potentiellen Energie zum großen Teil durch denselben Umstand bedingt ist, der auch die Aufspaltung der Elektronenterme zustande bringt, nämlich die Änderung der Elektroneneigenwerte bei Verzerrung des Moleküls.

Die Frage ist nur, wie sich die *Verschiebung des Mittelwertes* der Elektronenenergie infolge des Abweichens vom linearen Modell zur Größe der *Aufspaltung des Elektronenterms* verhält. Die Verschiebung des Mittelwertes wird in der Nähe der Gleichgewichtslage der Kerne im allgemeinen quadratisch von den Kernverrückungen abhängen. Die Größe der Aufspaltung

wird, wie wir sehen werden, für Π-, Δ- usw. Terme wesentlich voneinander verschieden sein. Für Σ-Zustände ist natürlich keine Aufspaltung möglich. Dies ist auch der Grund dafür, warum für den Grundzustand des CO_2-Moleküls die hier besprochene Kopplung nicht in Frage kommt. Für Π-Terme hängt die Aufspaltung quadratisch von der Koordinate r der Knickschwingung ab und kann je nach den numerischen Verhältnissen sowohl größer als auch kleiner sein als der Mittelwert der Verschiebung für die Elektronenterme. Für Δ-Terme geht die Aufspaltung proportional mit r^4 und ist daher für kleine Ausschläge (harmonischer Kraftansatz) zu vernachlässigen. Dasselbe gilt in erhöhtem Maße für höhere Werte des Elektronendrehimpulses. Die oben erwähnte komplizierte Schwingungsstruktur wird daher wenigstens für kleine Elongationen nur bei Π-Termen auftreten. Wir beschränken uns daher auf diesen Fall, da ja bei großen Ausschlägen die Anharmonizität der Schwingungsbewegung das Problem sowieso zu verwickelt macht. Das Ziel der Arbeit ist, die *Schwingungsstruktur des Π-Terms für die Moleküle vom CO_2-Typ unter Berücksichtigung dieser Wechselwirkung mit der Elektronenbewegung zu berechnen.* Wir werden dabei den Einfluß des Elektronenspins unberücksichtigt lassen.

§ 2. Aufstellung der Schrödingerschen Gleichung für die Knickschwingung des dreiatomigen, linearen Moleküls. Zur Vereinfachung des Problems denken wir uns von der Gesamteigenfunktion des Moleküls sowohl die Translations- und Rotationsbewegung als auch die totalsymmetrische und antisymmetrische Normalschwingung abgespalten. Diese ergeben einen multiplikativen Beitrag zu unserer gesuchten Eigenfunktion der Elektronen- und Knickschwingungsbewegung; der Beitrag ihrer Energie zum Gesamtenergieeigenwert des Moleküls ist additiv. Wir betrachten zunächst die Elektronenbewegung unter Zugrundelegung des Mehrzentrenproblems[1]). Sein Kennzeichen ist es, daß die relativen Lagekoordinaten des uns interessierenden mittleren Atoms (C-Atom) in die Elektroneneigenfunktionen und Eigenwerte als *Parameter* eingehen. In unserer Schreibweise wird diese Abhängigkeit der Elektronenfunktionen und Eigenwerte durch einen Index k angedeutet.

Halten wir zunächst das C-Atom auf der Molekülachse fest, so besitzt das Molekül bezüglich dieser Achse Rotationssymmetrie, und die Elek-

[1]) Vgl. die zusammenfassenden Darstellungen über die Quantentheorie des Moleküls von R. de L. Kronig, Band spectra and molecular structure; W. Weizel, Handb. d. Experimentalphysik, Ergänzungsband Bandenspektren, 1932; F. Hund, Handb. d. Phys., 2. Aufl., XXIV/1, 563, 1933; D. M. Dennisson, Rev. Mod. Phys. **3**, 280, 1931; E. Teller, Handb. u. Jahrb. **9**/II, A 2, im Erscheinen.

tronenfunktionen lassen sich analog, wie es beim zweiatomigen Molekül der Fall ist, in der folgenden Weise darstellen:

$$f \cdot \cos \Lambda \vartheta, \tag{1a}$$

$$f \cdot \sin \Lambda \vartheta. \tag{1b}$$

Dabei bedeutet $\Lambda = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$ die Quantenzahl des Drehimpulses um die Molekülachse für das „erste" Elektron[1]), und ϑ seinen Drehwinkel. In f ist die Abhängigkeit von den anderen Elektronenkoordinaten q_e enthalten. Die beiden Funktionen (1) gehören zum gleichen Energiewert; der Grund für diese zweifache Entartung der Elektronenfunktionen, die für $|\Lambda| \geqq 1$ eintritt, ist, wie schon in § 1 angedeutet wurde, der Umstand, daß die Elektronenbewegung einen Rechts- oder Linksdrehsinn um die Achse haben kann. Analog den Bezeichnungen bei zweiatomigen Molekülen wollen wir die Elektronenzustände mit $\Sigma, \Pi, \Delta, \ldots$ entsprechend $\Lambda = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$ bezeichnen.

Die Knickschwingung mit der Normalkoordinate r findet in einer Ebene senkrecht zur Molekülachse statt. Wir bezeichnen ihr Azimut gegen eine feste durch die Molekülachse gehende Ebene mit φ. Es tritt wegen der Zerstörung der Rotationssymmetrie bezüglich dieser Achse eine Aufspaltung der vorher zweifach entarteten Elektronenniveaus ein. Bedeutet E_k^e den Mittelwert aus den beiden aufgespaltenen Elektroneneigenwerten, so kann man die einzelnen aufgespaltenen Niveaus folgendermaßen schreiben:

$$E_k^e + \sigma(r), \tag{2a}$$

$$E_k^e - \sigma(r). \tag{2b}$$

Die halbe *Aufspaltung* $\sigma(r)$, *die ein Maß für die Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernbewegung* darstellt, hängt natürlich nur von der Abweichung r von der Rotationssymmetrie und nicht von φ ab. Die Eigenfunktionen, die zu (2a) bzw. (2b) gehören, lauten in nullter Näherung:

$$\psi_k^{\mathrm{I}}(q_e) = f_k \cos \Lambda (\vartheta - \varphi), \tag{3a}$$

$$\psi_k^{\mathrm{II}}(q_e) = f_k \sin \Lambda (\vartheta - \varphi), \tag{3b}$$

d. h. $\psi_k^{\mathrm{I}}(q_e)$ und $\psi_k^{\mathrm{II}}(q_e)$ sind Lösungen folgender Schrödingerschen Gleichungen für die Elektronenbewegung

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m} \sum \Delta_e \psi_k^{\mathrm{I}}(q_e) + \left(E_k^e + \sigma - V_k(q_e)\right) \psi_k^{\mathrm{I}}(q_e) = 0, \tag{4a}$$

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m} \sum \Delta_e \psi_k^{\mathrm{II}}(q_e) + \left(E_k^e - \sigma - V_k(q_e)\right) \psi_k^{\mathrm{II}}(q_e) = 0. \tag{4b}$$

[1]) Vgl. diese Bezeichnung bei Born und Flügge, l. c. S. 769.

In (4) ist die Summation über alle Elektronen (Masse $= m$) zu erstrecken; Δ_e bedeutet den der kinetischen Energie eines einzelnen Elektrons zugeordneten Laplaceschen Operator $\sum \frac{\partial^2}{\partial q_e^2}$ in rechtwinkligen Koordinaten. $V_k(q_e)$ ist die potentielle Energie der Elektronen, die sich aus der Coulombschen Wechselwirkung der Elektronen gegeneinander und der der Elektronen gegen die Kerne des Moleküls (Index k) zusammensetzt.

Von der Gesamteigenfunktion $\Psi(q_e q_k)$ ($q_k \equiv r, \varphi$) für die Elektronen-Knickschwingungsbewegung wissen wir, daß sie der Schrödingerschen Gleichung

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m}\sum \Delta_e \Psi(q_e q_k) + \frac{h^2}{8\pi^2 \mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}\right)\Psi(q_e q_k) + \left(E - V_k(q_e) + V(r)\right)\Psi(q_e q_k) = 0 \quad (5)$$

genügen muß. Dabei ist μ die Kernmasse, E der Eigenwert und $V(r)$ die potentielle Energie der Kernbewegung, die natürlich nur von r abhängt. $\Psi(q_e q_k)$ kann man in Produktform ansetzen, wenn die Abhängigkeit der Elektronenfunktion von den Kernkoordinaten r und φ gering ist, so daß die Ableitungen der Elektroneneigenfunktionen nach r und φ vernachlässigt werden können[1]).

Aus der Form der Funktionen (3) erkennen wir aber, daß dies hier nicht mehr der Fall ist; denn die Elektronenfunktionen ändern sich in Abhängigkeit von der Kernkoordinate φ ebenso stark wie in Abhängigkeit von der Elektronenkoordinate ϑ. Demnach wird sich die Gesamteigenfunktion $\Psi(q_e q_k)$ nicht als *einfaches Produkt* aus einem Elektronen- und einem Kernanteil darstellen lassen. Es ist hier hinzuzufügen, daß diese Komplikation für die andere Koordinate r nicht eintritt.

Ein Ausweg aus dieser Schwierigkeit bietet sich jedoch, wenn wir uns daran erinnern, daß man allgemein jede Funktion der Elektronen und Kerne (wegen der Vollständigkeit der Elektronenfunktionen) in der folgenden Form darstellen kann:

$$\Psi(q_e q_k) = \sum_n c_n(q_k)\,\psi_n(q_e q_k), \quad (6)$$

wobei ψ_n die Elektronenfunktionen bei festgehaltenen Kernen bedeuten. In der üblichen Theorie zeigt es sich nun, daß man eine gute Näherung erzielt, wenn man nur *ein* Glied aus der Reihe (6) wählt. Dann wird das zugehörige $c_n(q_k)$ die Schwingungseigenfunktion. Es ist nun naheliegend, es hier mit einem Ansatz zu versuchen, der aus (6) zwei Glieder nimmt,

[1]) Vgl. E. Teller, Hand.- u. Jahrb. § 8, l. c.

die den beiden entarteten Elektronenfunktionen entsprechen sollen. Die von den Kernkoordinaten abhängigen Funktionen werden wir wieder als „Schwingungsfunktionen" bezeichnen. In etwas abgeänderter Schreibweise werden wir so zu dem Lösungsansatz

$$\Psi(q_e q_k) = \psi^{\mathrm{I}}(q_k) \cdot \psi_k^{\mathrm{I}}(q_e) + \psi^{\mathrm{II}}(q_k)\, \psi_k^{\mathrm{II}}(q_e) \tag{7}$$

für die Differentialgleichung (5) geführt. Setzen wir (7) in (5) ein, so gelingt es uns in den beiden ersten Reihen von (8), die Elektronengleichungen (4) abzuspalten, da Δ_e nicht auf die Kernfunktionen wirkt und daher mit diesen vertauschbar ist:

$$\begin{aligned}
&\psi^{\mathrm{I}}(q_k)\left[\frac{h^2}{8\pi^2 m}\sum \Delta_e\, \psi_k^{\mathrm{I}}(q_e) + \left(E_k^e + \sigma - V_k(q_e)\right)\psi_k^{\mathrm{I}}(q_e)\right] \\
&+ \psi^{\mathrm{II}}(q_k)\left[\frac{h^2}{8\pi^2 m}\sum \Delta_e\, \psi_k^{\mathrm{II}}(q_e) + \left(E_k^e - \sigma - V_k(q_e)\right)\psi_k^{\mathrm{II}}(q_e)\right] \\
&+ \frac{h^2}{8\pi^2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}\right)\left(\psi^{\mathrm{I}}(q_k)\cdot\psi_k^{\mathrm{I}}(q_e) + \psi^{\mathrm{II}}(q_k)\cdot\psi_k^{\mathrm{II}}(q_e)\right) \\
&+ \left(E - E_k^e - \sigma - V(q_k)\right)\psi^{\mathrm{I}}(q_k)\cdot\psi_k^{\mathrm{I}}(q_e) + \left(E - E_k^e\right. \\
&\left.+ \sigma - V(q_k)\right)\psi^{\mathrm{II}}(q_k)\cdot\psi_k^{\mathrm{II}}(q_e) = 0.
\end{aligned} \tag{8}$$

Die beiden ersten Reihen in (8) ergeben wegen (4) Null. Im übrigen Teil können wir $\psi_k^{\mathrm{I}}(q_e)$ und $\psi_k^{\mathrm{II}}(q_e)$ vor die Differentialoperatoren ziehen. Wegen der langsamen Veränderlichkeit mit r sind nämlich die $\psi_k^{\mathrm{I}}(q_e)$, $\psi_k^{\mathrm{II}}(q_e)$ mit $\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)$ vertauschbar; die Wirkung des $\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$-Operators auf die Elektronenfunktionen läßt sich aus der Kenntnis von (3) berechnen. Danach finden wir

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial\varphi}\psi_k^{\mathrm{I}}(q_e) &= +\psi_k^{\mathrm{II}}(q_e), & \frac{\partial}{\partial\varphi}\psi_k^{\mathrm{II}}(q_e) &= -\psi_k^{\mathrm{I}}(q_e), \\
\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\psi_k^{\mathrm{I}}(q_e) &= -\psi_k^{\mathrm{I}}(q_e), & \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\psi_k^{\mathrm{II}}(q_e) &= -\psi_k^{\mathrm{II}}(q_e).
\end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Unter Benutzung von (9) erhalten wir

$$\begin{aligned}
&\psi_k^{\mathrm{I}}(q_e)\left[\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)\psi^{\mathrm{I}}(r,\varphi) - \frac{2}{r^2}\frac{\partial\psi^{\mathrm{II}}(r,\varphi)}{\partial\varphi}\right. \\
&\qquad\left. + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E - E_k^e - \sigma(r) - V(r)\right)\psi^{\mathrm{I}}(r,\varphi)\right] \\
&\qquad + \psi_k^{\mathrm{II}}(q_e)\left[\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)\psi^{\mathrm{II}}(r,\varphi)\right. \\
&\qquad\left. + \frac{2}{r^2}\frac{\partial\psi^{\mathrm{I}}(r,\varphi)}{\partial\varphi} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E - E_k^e + \sigma(r) - V(r)\right)\psi^{\mathrm{II}}(r,\varphi)\right] = 0
\end{aligned} \tag{10}$$

(10) kann nur dann erfüllt sein, wenn die Koeffizienten von $\psi_k^{\mathrm{I}}(q_e)$ und $\psi_k^{\mathrm{II}}(q_e)$ einzeln verschwinden.

Es bleibt noch, die Abhängigkeit von E_k^e, $\sigma(r)$ und $V(r)$ von r explizit anzugeben. Unter Beschränkung auf harmonische Kräfte und wegen der Gleichgewichtsbedingung (Verschwinden der ersten Ableitung des Potentials in der Ruhelage) kann man für

$$E_k^e + V(r) = \alpha r^2 \tag{11}$$

schreiben. Die r-Abhängigkeit des Wechselwirkungsgliedes $\sigma(r)$ wird mit Hilfe der Störungsrechnung gewonnen: Das Potential der Elektronen im Kernfelde im ungestörten Zustande, wo die Kerne auf der Molekülachse ruhen, unterscheidet sich von dem Potential, wo der mittlere Kern infolge der Knickschwingung aus der Ruhelage entfernt ist. Die Differenz dieser beiden Potentiale bewirkt die Störung und die Aufspaltung. Man beschreibt dieses Differenzpotential[1]) dadurch, daß man die positive Ladung des Kernes in der stabförmigen Anordnung durch eine ebenso große negative Ladung neutralisiert und in der aus der Ruhelage verschobenen Konfiguration eine gleiche positive Ladung anbringt. Diese Methode läuft auf die Beschreibung der Störung durch das Potential eines elektrischen Dipols hinaus, dessen variables Moment $= e \cdot r$, d. h. gleich dem Produkt aus dem Ausschlag des mittleren Kernes und der (für die äußeren Elektronen effektiven) Kernladung e ist. Dieses Dipolpotential besitzt, wenn wir zunächst an das „erste" Elektron (mit dem Abstand ϱ vom Dipol und dem Azimut ϑ) denken, den Wert

$$U = \frac{e\, r \cos\vartheta}{\varrho^2}. \tag{12}$$

	Σ	Π	Δ	Φ
Σ		a		
Π	a		$\frac{1}{2}a$ $\frac{1}{2}a$	
Δ		$\frac{1}{2}a$ $\frac{1}{2}a$		$\frac{1}{2}a$ $\frac{1}{2}a$
Φ			$\frac{1}{2}a$ $\frac{1}{2}a$	

Die folgende Rechnung läßt sich natürlich analog auf die anderen Elektronen übertragen. Wir stellen mit den beiden entarteten ungestörten Elektronenfunktionen (1) die Störungsenergiematrix bezüglich (12) auf. Dabei beschränken wir uns auf eine einfach unendliche Folge von Zuständen, in denen Λ die Werte 0, ± 1, ± 2, ... durchläuft. Die Aufstellung der voll-

[1]) Vgl. G. Herzberg u. E. Teller, l. c. S. 426.

ständigen Störungsmatrix würde an den zu ziehenden qualitativen Schlüssen nichts ändern. Sie besitzt[1]) die obenstehende Form mit

$$a = e \cdot r \cdot F \cdot \int_0^{2\pi} \cos^2 \vartheta \, \mathrm{d}\vartheta.$$

In F ist dabei die Integration über die Elektronenkoordinaten q_e enthalten. Außer den beiden Nebendiagonalen, deren Glieder alle gleich sind, und den beiden Elementen a in der ersten Zeile bzw. Spalte verschwinden alle Elemente; insbesondere diejenigen, welche sich in den der Diagonale entlang gelegenen Quadraten befinden. Das bedeutet, daß für alle Terme die Störung erster Ordnung verschwindet. Eine Beeinflussung tritt erst in zweiter Näherung ein. Sie bewirkt infolge der erwähnten unsymmetrisch gelegenen Elemente a eine *Aufspaltung des Π-Terms*, während sie bei den Δ-, Φ- usw. Termen nur eine gemeinsame gleich große Verschiebung der beiden entarteten Terme zur Folge hat; denn wegen des sonst symmetrischen Aufbaues der Matrix wirkt die Störung durch Nachbarterme auf beide entartete Terme in gleicher Weise ein. Erst in höherer Näherung findet hier durch den mittelbaren Einfluß des aufgespaltenen Π-Terms eine Aufspaltung statt. Da die zweite Näherung und damit die Aufspaltung des Π-Terms quadratisch von r abhängt, können wir schreiben:

$$\sigma(r) = \sigma r^2. \tag{13}$$

Der Proportionalitätsfaktor σ, der von F abhängt, und der das *Maß für die Kopplung zwischen Elektronen- und Knickschwingungsbewegung* darstellt, ist im Prinzip aus der Störungsrechnung bestimmbar, bleibt aber hier praktisch unbekannt, da wir die von q_e abhängigen Elektronenfunktionen, die in F eingehen, nicht kennen. σ wird also in unserer Rechnung die Rolle eines *Parameters* spielen, der wegen seiner *Abhängigkeit vom speziellen Bau der Elektronenhülle* bei verschiedenen Molekülen des CO_2-Typs und auch bei verschiedenen Elektronenzuständen desselben Moleküls *verschieden* sein wird. Die Störung wird besonders groß werden, wenn der Π-Term nahe bei einem Σ-Term liegt. Die Aufspaltung der Δ- bzw. Φ- usw. Terme würde proportional mit r^4 bzw. r^6 usw. gehen. Da wir uns aber mit (11) schon auf einen harmonischen Kraftansatz beschränkt haben, hat es nur einen Sinn, den Einfluß der Störung und Aufspaltung bei Π-Termen zu behandeln; wir werden die höheren Terme daher von unserer Betrachtung ausschließen.

---

[1]) Die freigelassenen Elemente sind 0.

Setzen wir (11) und (13) in die beiden aus (10) folgenden gekoppelten Differentialgleichungen ein, so erhalten wir die folgenden beiden Gleichungen für die beiden Knickschwingungsfunktionen $\psi^{\mathrm{I}}(r,\varphi)$ und $\psi^{\mathrm{II}}(r,\varphi)$ mit dem zugehörigen Eigenwert E

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}\right)\psi^{\mathrm{I}}(r,\varphi)-\frac{2}{r^2}\frac{\partial\,\psi^{\mathrm{II}}(r,\varphi)}{\partial\varphi}$$
$$-\frac{\psi^{\mathrm{I}}(r,\varphi)}{r^2}+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E-(\alpha+\sigma)r^2\right)\psi^{\mathrm{I}}(r,\varphi)=0, \qquad (14\mathrm{a})$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}\right)\psi^{\mathrm{II}}(r,\varphi)+\frac{2}{r^2}\frac{\partial\,\psi^{\mathrm{I}}(r,\varphi)}{\partial\varphi}$$
$$-\frac{\psi^{\mathrm{II}}(r,\varphi)}{r^2}+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E-(\alpha-\sigma)r^2\right)\psi^{\mathrm{II}}(r,\varphi)=0. \qquad (14\mathrm{b})$$

Sie bilden die Grundlage für unsere weiteren Rechnungen.

Man kann die beiden Funktionen ψ^{I} und ψ^{II} als die Komponenten eines zweidimensionalen Vektors Ψ' auffassen. Das Produkt von zwei solchen Vektoren $\Psi'=\begin{pmatrix}\psi^{\mathrm{I}'}\\ \psi^{\mathrm{II}'}\end{pmatrix}$ bzw. $\Psi''=\begin{pmatrix}\psi^{\mathrm{I}''}\\ \psi^{\mathrm{II}''}\end{pmatrix}$ besitzt die Form

$$(\Psi',\Psi''^{*})=\int\psi^{\mathrm{I}'}\psi^{\mathrm{I}''*}+\int\psi^{\mathrm{II}'}\psi^{\mathrm{II}''*}.$$

Dann kann man mit Hilfe von (14) beweisen, daß Vektoren, die zu verschiedenen Eigenwerten von (14) gehören, zueinander orthogonal sind. Definieren wir die beiden Operatoren

$$O=\begin{pmatrix}0 & 1\\ -1 & 0\end{pmatrix}, \qquad (15\mathrm{a})$$

$$Q=\begin{pmatrix}-1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}, \qquad (15\mathrm{b})$$

die auf den Vektor $\Psi=\begin{pmatrix}\psi^{\mathrm{I}}\\ \psi^{\mathrm{II}}\end{pmatrix}$ (Matrixmultiplikation) wirken sollen, so lassen sich die beiden Gleichungen (14) in der folgenden Operatorengleichung zusammenfassen

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial}{\partial\varphi}-O\right)^2\right]\Psi(r,\varphi)+\varkappa^2\left[E-(\alpha-\sigma Q)r^2\right]\Psi(r,\varphi)=0, \qquad (16)$$

dabei bedeutet $\varkappa^2=8\pi^2\mu/h^2$.

§ 3. Lösung der Knickschwingungsgleichungen in nullter Näherung und Aufstellung der Störungsenergiematrix. Unsere Hauptaufgabe besteht nun darin, aus (14) die Knickschwingungsterme E des stabförmigen Moleküls als Funktion der Wechselwirkung σ zwischen Elektronen- und Schwingungsbewegung zu berechnen, wenn der Elektronenzustand ein Π-Term ist.

Wir vernachlässigen in nullter Näherung das Störungsglied σr^2 und lösen das Gleichungssystem (Index 0)

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}\right)\overset{(0)}{\psi}{}^{\mathrm{I}}-\frac{2}{r^2}\frac{\partial \overset{(0)}{\psi}{}^{\mathrm{II}}}{\partial \varphi}+\varkappa^2\left(\overset{(0)}{E}-\frac{1}{\varkappa^2 r^2}-\alpha r^2\right)\overset{(0)}{\psi}{}^{\mathrm{I}}=0, \quad (17\mathrm{a})$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}\right)\overset{(0)}{\psi}{}^{\mathrm{II}}+\frac{2}{r^2}\frac{\partial \overset{(0)}{\psi}{}^{\mathrm{I}}}{\partial \varphi}+\varkappa^2\left(\overset{(0)}{E}-\frac{1}{\varkappa^2 r^2}-\alpha r^2\right)\overset{(0)}{\psi}{}^{\mathrm{II}}=0 \quad (17\mathrm{b})$$

und berücksichtigen dann das Kopplungsglied σr^2 mit Hilfe der Störungsrechnung. Die Lösungen $\overset{(0)}{\psi}{}^{\mathrm{I}}(r,\varphi)$ und $\overset{(0)}{\psi}{}^{\mathrm{II}}(r,\varphi)$ und der Eigenwert $\overset{(0)}{E}$ von (17) lassen sich sofort angeben, da (17) sich auf die Schrödingersche Gleichung für den zweidimensionalen, harmonischen Oszillator zurückführen lassen muß. In der Tat erhalten wir mit dem Ansatz (Index 1)

$$\overset{(0)}{\psi}{}^{\mathrm{I}}_1(r,\varphi)=e^{+i\varphi}\Phi(r,\varphi) \quad (18\mathrm{a})$$

$$\overset{(0)}{\psi}{}^{\mathrm{II}}_1(r,\varphi)=-ie^{+i\varphi}\Phi(r,\varphi), \quad (18\mathrm{b})$$

bzw. (Index 2)

$$\overset{(0)}{\psi}{}^{\mathrm{I}}_2(r,\varphi)=e^{-i\varphi}\Phi(r,\varphi) \quad (19\mathrm{a})$$

$$\overset{(0)}{\psi}{}^{\mathrm{II}}_2(r,\varphi)=ie^{-i\varphi}\Phi(r,\varphi), \quad (19\mathrm{b})$$

für die Funktion $\Phi(r,\varphi)$ die Gleichung des zweidimensionalen Oszillators

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}\right)\Phi+\varkappa^2\left(\overset{(0)}{E}-\alpha r^2\right)\Phi=0. \quad (20)$$

Da (18) und (19) linear unabhängige Funktionen darstellen, ist der zugehörige Eigenwert zunächst *zweifach entartet*. Hierzu kommt eine weitere *Entartung bezüglich des Drehimpulses* um die Molekülachse. Um diese zu erkennen, lösen wir (20). Der Ansatz

$$\Phi(r,\varphi)=e^{im\varphi}\cdot R(r), \quad (21)$$

wobei $m=0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \ldots$ die Bedeutung des Drehimpulses (in Einheiten $h/2\pi$) um die Molekülachse hat, gibt für den Radialanteil $R(r)$ die Differentialgleichung

$$\frac{\mathrm{d}^2R}{\mathrm{d}r^2}+\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}-\frac{m^2}{r^2}R+\varkappa^2\left(\overset{(0)}{E}-\alpha r^2\right)R=0. \quad (22)$$

Ihre Lösungen kann man nach der Polynommethode finden.

$$R_{N\,m}(r)=e^{-\frac{1}{2}\varkappa\sqrt{\alpha}r^2}\cdot r^m\sum_{\nu=0}^{N-m}c_\nu r^\nu, \quad (23)$$

wobei die Koeffizienten c_ν aus einer zweigliedrigen Rekursionsformel zu bestimmen sind. m ist der Bedingung unterworfen $|m|\leqq N$. Die Potenzreihe enthält entweder nur gerade oder ungerade Potenzen von r. Das

wichtige Resultat ist, daß der Eigenwert $\overset{(0)}{E}$ nur von N, aber nicht von m abhängt[1]).

$$\overset{(0)}{E}_N = h\nu\,(N+1). \tag{24}$$

$\nu = \frac{2}{\varkappa}\sqrt{\alpha}$ ist die Frequenz der Knickschwingung.

Mit (18), (19) und (23) lauten dann die zu (24) gehörenden Knickschwingungsfunktionen

$$\overset{(0)}{\Psi}_{1\,N\,m} \begin{cases} \overset{(0)}{\psi}{}^{\mathrm{I}}_{1\,N\,m} = e^{i\,(m+1)\,\varphi}\cdot R_{N\,m}(r) \\ \overset{(0)}{\psi}{}^{\mathrm{II}}_{1\,N\,m} = -\,i\,e^{i\,(m+1)\,\varphi}\cdot R_{N\,m}(r) \end{cases}, \tag{25a}$$

$$\overset{(0)}{\Psi}_{2\,N\,m} \begin{cases} \overset{(0)}{\psi}{}^{\mathrm{I}}_{2\,N\,m} = e^{i\,(m-1)\,\varphi}\cdot R_{N\,m}(r) \\ \overset{(0)}{\psi}{}^{\mathrm{II}}_{2\,N\,m} = i\,e^{i\,(m-1)\,\varphi}\cdot R_{N\,m}(r) \end{cases}. \tag{25b}$$

Es erweist sich als vorteilhaft, noch eine Änderung in der Bezeichnung vorzunehmen, indem wir für die in den Exponenten vorkommenden Faktoren $m+1$ und $m-1$ den Buchstaben M setzen wollen; d. h. M ist $m+1$ oder $m-1$, je nachdem, ob in $\overset{(0)}{\Psi}_{i\,N\,m}$ der Index i den Wert 1 oder 2 besitzt. Wegen der Bedingung $|m| \leqq N$ nehmen die Exponenten in $\overset{(0)}{\Psi}_{1\,N\,M}$ die Zahlenwerte $N+1$ bis $-N+1$, in $\overset{(0)}{\Psi}_{2\,N\,M}$ die Zahlenwerte $N-1$ bis $-N-1$ an. Wir erreichen durch diese Bezeichnung, daß in den folgenden Störungsenergiematrizen nur Elemente vorkommen, die in M diagonal sind. Die Zahlenwerte von M unterscheiden sich vom Kerndrehimpuls m um $+1$ bzw. -1 und stellen den Gesamtdrehimpuls des Moleküls bezüglich seiner Achse dar.

Mit Hilfe der Funktionen (25) unter Einführung der neuen Quantenzahl M stellen wir die Störungsenergiematrixelemente P bezüglich des Kopplungsgliedes $-Q\sigma r^2$ auf; dabei bewährt sich die Schreibweise (16). Die Elemente lauten, wenn wir für den Ausgangszustand ungestrichene und für den Endzustand gestrichene Quantenzahlen verwenden:

$$P^{11}_{\substack{N\,N'\\ M\,M'}} = -\,\sigma\varkappa^2 \int_0^{\infty}\int_0^{2\pi} \overset{(0)}{\Psi}_{1\,N\,M}\, Q\, r^2\, \overset{(0)}{\Psi}{}^{*}_{1\,N'\,M'}\, r\,\mathrm{d}\,r\,\mathrm{d}\,\varphi$$

$$= \sigma\varkappa^2 \int_0^{\infty}\int_0^{2\pi} r^2 \left(\overset{(0)}{\psi}{}^{\mathrm{I}}_{1\,N\,M}\cdot \overset{(0)}{\psi}{}^{\mathrm{I}\,*}_{1\,N'\,M'} - \overset{(0)}{\psi}{}^{\mathrm{II}}_{1\,N\,M}\cdot \overset{(0)}{\psi}{}^{\mathrm{II}\,*}_{1\,N'\,M'}\right) r\,\mathrm{d}\,r\,\mathrm{d}\,\varphi, \tag{26}$$

[1]) (24) stellt die Energieniveaus eines zweidimensionalen Oszillators mit der Frequenz ν dar, wobei $N = n_1 + n_2$ gleich der Summe der Quantenzahlen der Einzeloszillatoren und $1 = {}^1/_2 + {}^1/_2$ die Summe der Nullpunktsenergien (in $h\nu$-Einheiten) bedeuten.

$$P^{12}_{\substack{N\,N'\\M\,M'}} = -\sigma\varkappa^2 \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \overset{(0)}{\Psi}_{1\,N\,M} Q\, r^2 \overset{(0)}{\Psi}_{2\,N'\,M'} r\,\mathrm{d}r\,\mathrm{d}\varphi$$

$$= \sigma\varkappa^2 \int_0^\infty \int_0^{2\pi} r^2 \left(\overset{(0)}{\psi}{}^{1}_{1\,N\,M} \cdot \overset{(0)}{\psi}{}^{1\,*}_{2\,N'\,M'} - \overset{(0)}{\psi}{}^{11}_{1\,N\,M} \cdot \overset{(0)}{\psi}{}^{11\,*}_{2\,N'\,M'} \right) r\,\mathrm{d}r\,\mathrm{d}\varphi \qquad (27)$$

und analog lauten die Elemente $P^{22}_{\substack{N\,N'\\M\,M'}}$ und $P^{21}_{\substack{N\,N'\\M\,M'}}$. Die Ausrechnung mit den in (25) neu angeführten Quantenzahlen ergibt, daß nur wenige Elemente von Null verschieden sind. Es sind:

$$P^{11}_{\substack{N\,N'\\M\,M'}} = 0, \qquad (28\,\mathrm{a})$$

$$P^{22}_{\substack{N\,N'\\M\,M'}} = 0, \qquad (28\,\mathrm{b})$$

$$P^{12}_{\substack{N\,N'\\M\,M'}} = 4\pi\sigma\varkappa^2 \int_0^\infty r^3 R_{N\,M} R_{N'\,M'}\,\mathrm{d}r, \qquad (28\,\mathrm{c})$$

$$P^{21}_{\substack{N\,N'\\M\,M'}} = 4\pi\sigma\varkappa^2 \int_0^\infty r^3 R_{N\,M} R_{N'\,M'}\,\mathrm{d}r. \qquad (28\,\mathrm{d})$$

Dabei muß für die nicht verschwindenden Glieder der Zahlenwert von M gleich dem von M' sein. (28) besagt, daß nur solche *Zustände sich stören*, die den *gleichen Gesamtdrehimpuls* haben, und deren Kerndrehimpulse sich um 2 unterscheiden. Die wichtige Tatsache, daß die Störungsmatrix (28) nach dem Gesamtdrehimpuls in irreduzible Bestandteile zerfällt, gestattet uns die Störungsrechnung, für jeden Wert von $M = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$ gesondert zu behandeln. Es bleibt nun noch zur numerischen Bestimmung von (28) die Auswertung der von r abhängigen Integrale und die Ableitung der Auswahlregeln für N zu erledigen. Dies läuft auf eine Berechnung der Matrixelemente von r^2 bei einem zweidimensionalen Oszillator heraus, was einfach durch Quadrieren der Matrix für r geschehen kann. Als Auswahlregeln für N ergeben sich: $N' = N,\ N \pm 2$. Die von Null verschiedenen Matrixelemente werden:

$$P^{12}_{\substack{N\,N\\M\,M}} = \tfrac{1}{2}\,\varepsilon\,h\,\nu \sqrt{(N+M+1)\,(N-M+1)}, \qquad (29\,\mathrm{a})$$

$$P^{21}_{\substack{N\,N\\M\,M}} = \tfrac{1}{2}\,\varepsilon\,h\,\nu \sqrt{(N-M+1)\,(N+M+1)}, \qquad (29\,\mathrm{b})$$

$$P^{12}_{\substack{N\,N-2\\M\,M}} = \tfrac{1}{4}\,\varepsilon\,h\,\nu \sqrt{(N+M+1)\,(N+M-1)}, \qquad (29\,\mathrm{c})$$

$$P^{21}_{\substack{N\,N-2\\M\,M}} = \tfrac{1}{4}\,\varepsilon\,h\,\nu \sqrt{(N-M+1)\,(N-M-1)}, \qquad (29\,\mathrm{d})$$

$$P^{12}_{\substack{N\,N+2\\M\,M}} = \tfrac{1}{4}\,\varepsilon\,h\,\nu \sqrt{(N-M+1)\,(N-M+3)}, \qquad (29\,\mathrm{e})$$

$$P^{21}_{\substack{N\,N+2\\M\,M}} = \tfrac{1}{4}\,\varepsilon\,h\,\nu \sqrt{(N+M+1)\,(N+M+3)}, \qquad (29\,\mathrm{f})$$

Wir haben darin die Abkürzung $\varepsilon = \sigma/\alpha = \dfrac{\sigma}{2\pi^2\mu\nu^2}$ eingeführt, ε ist das Verhältnis der Wechselwirkungsenergie zum Kernpotential, und ν die ungestörte Frequenz der Knickschwingung.

Wir geben die Störungsenergiematrizen für jeden Wert des Gesamtdrehimpulses M gesondert an. Für den Fall, daß $M = 0$ ist, lautet die Matrix

$$P_0 = \begin{pmatrix} 0 & P^{12}_{11\,00} & 0 & P^{12}_{13\,00} & & \\ P^{21}_{11\,00} & 0 & P^{21}_{13\,00} & 0 & & \\ 0 & P^{12}_{31\,00} & 0 & P^{12}_{33\,00} & 0 & P^{12}_{35\,00} \\ P^{21}_{31\,00} & 0 & P^{21}_{33\,00} & 0 & P^{21}_{35\,00} & 0 \\ & & 0 & P^{12}_{53\,00} & 0 & P^{12}_{55\,00} \\ & & P^{21}_{53\,00} & 0 & P^{21}_{55\,00} & 0 \end{pmatrix} \tag{30}$$

Die Matrizen, die den positiven Werten des Gesamtdrehimpulses ($M > 0$) entsprechen, lauten

$$P_M = \begin{pmatrix} 0 & P^{21}_{M-1\,M\,M+1} & 0 & & \\ P^{12}_{M+1\,M\,M-1} & 0 & P^{12}_{M+1\,M\,M+1} & 0 & P^{12}_{M+1\,M\,M+3} \\ 0 & P^{21}_{M+1\,M\,M+1} & 0 & P^{21}_{M+1\,M\,M+3} & 0 \\ & 0 & P^{12}_{M+3\,M\,M+1} & 0 & P^{12}_{M+3\,M\,M+3} \\ & P^{21}_{M+3\,M\,M+1} & 0 & P^{21}_{M+3\,M\,M+3} & 0 \end{pmatrix} \tag{31 a}$$

Die niedrigsten Schwingungsquantenzahlen N (mittlerer Index an P), die für einen festen Wert von M vorkommen können, sind (wegen $|m| \leqq N$) $M-1$ bzw. $M+1$. In ähnlicher Weise erhält man für den Fall $M < 0$

$$P_{-M}=\left(\begin{array}{cccccc}
0 & 0 & P^{12}_{M-1\ M+1\ -M\ -M} & & & \\
0 & 0 & P^{12}_{M+1\ M+1\ -M\ -M} & 0 & P^{12}_{M+1\ M+3\ -M\ -M} & \\
P^{21}_{M+1\ M-1\ -M\ -M} & P^{21}_{M+1\ M+1\ -M\ -M} & 0 & P^{21}_{M+1\ M+3\ -M\ -M} & 0 & \\
 & 0 & P^{12}_{M+3\ M+1} & 0 & P^{12}_{M+3\ M+3\ -M\ -M} & \\
 & P^{21}_{M+3\ M+1\ -M\ -M} & 0 & P^{21}_{M+3\ M+3\ -M\ -M} & 0 & \\
 & & & & &
\end{array}\right) \tag{31b}$$

Die drei Matrizen (30), (31a) und (31b) unterscheiden sich voneinander nur im Bau des linken oberen Bestandteils. Alle freigelassenen Elemente sind Null. Wie die punktierten Linien andeuten, lassen sich die unendlichen Matrizen (30) und (31) aus quadratischen, zweireihigen Untermatrizen aufbauen; die entsprechenden Zustände sind je zwei in nullter Näherung entartete Terme der Knickschwingung.

§ 4. Berechnung der Knickschwingungsterme als Funktion der Wechselwirkung und die Auswahlregeln. Wir wenden uns nun unserer Hauptaufgabe, der Berechnung der Knickschwingungsterme in Abhängigkeit von der Wechselwirkung $\varepsilon = \sigma/\alpha$, zu. Es handelt sich jetzt darum, durch Ausübung einer kanonischen Transformation S auf die Störungsenergiematrizen (30) und (31) ihre Eigenwerte, die die Korrektionen zu den Eigenwerten nullter Näherung (24) darstellen, aufzufinden (Hauptachsentransformation). Während für kleine Werte von ε (bis etwa 0,4) eine Störungsrechnung bis zur zweiten Näherung in ε genügt, bringt uns für größere Werte von ε ein numerisches Verfahren zum Ziel.

Indessen ist es nicht nötig, dieses Verfahren auf den Fall $M = 0$, d. h. auf (30) anzuwenden, da es möglich ist, hier eine exakte Lösung des Differentialgleichungssystems (14) zu finden. Wir erkennen nämlich aus (25), daß in diesem Fall die Funktionen ψ^{I} und ψ^{II} von φ nicht abhängen und daher die Kopplungsglieder $\partial\psi^{\mathrm{II}}/\partial\varphi$ und $\partial\psi^{\mathrm{I}}/\partial\varphi$ verschwinden, so daß zwei ungekoppelte Wellengleichungen entstehen. Jede dieser Gleichungen stellt die Bewegung eines Oszillators dar; die erste mit der potentiellen Energie $(\alpha+\sigma)\,r^2$, die zweite mit $(\alpha-\sigma)\,r^2$. Analog (24) erhält man für die beiden Energieterme, die durch den Index + bzw. — gekennzeichnet sind,

$$E^{(+)}_{N,0}=\frac{2}{\varkappa}\sqrt{\alpha+\sigma}\,(N+1)=\frac{2\sqrt{\alpha}}{\varkappa}\sqrt{1+\sigma/\alpha}\,(N+1)=h\nu\sqrt{1+\varepsilon}\,(N+1). \tag{32}$$

$E^+_{N,0}$ und $E^-_{N,0}$ sind die beiden Knickschwingungsterme, in die der ursprüngliche Wert $\overset{(0)}{E}_N$ unter Berücksichtigung der Wechselwirkung aufspaltet. Der Index 0 deutet dabei an, daß der Gesamtdrehimpuls M in diesem Falle verschwindet. Die zu den beiden Energiewerten (32) gehörenden Eigenfunktionen unterscheiden sich bezüglich ihres Verhaltens gegenüber Spiegelungen an einer Ebene durch die Molekülachse, indem die eine bei dieser Symmetrieoperation ihr Vorzeichen beibehält, während es die andere ändert. Dieses Verhalten entspricht genau dem der Σ^+- und Σ^--Terme bei zweiatomigen Molekülen. Die ausgezogenen Kurven der Fig. 1 geben die beiden aufgespaltenen Schwingungsniveaus $E^{+(-)}_{N,0}/h\nu$ als Funktion von ε im Intervall $0 \leqq \varepsilon \leqq 1$ wieder[1]); die verschiedenen Kurvenpaare (in der Figur mit i bezeichnet) entsprechen den Schwingungsquantenzahlen $N = 0, 1, 2, \ldots$ Beide Kurven beginnen für den Fall verschwindender Kopplung bei den entarteten Niveaus $\overset{(0)}{E}_N/h\nu = N + 1$. Die Kurven $E^-_{N,0}$ gehen bei $\varepsilon = 1$ (Kernpotential = Wechselwirkung) für alle Werte von N gegen Null und besitzen für $\varepsilon > 1$ keine diskreten Lösungen mehr, während die Kurven $E^+_{N,0}$ für alle Werte von ε parabolisch ansteigen. Das wesentliche Resultat ist, daß die den beiden Termsystemen entsprechenden Energiekurven für den Gesamtdrehimpuls 0 sich schneiden, d. h. daß eine gegenseitige Beeinflussung von $E^+_{N,0}$- und $E^-_{N,0}$-Termen nicht stattfindet. Der Grund hierfür ist,

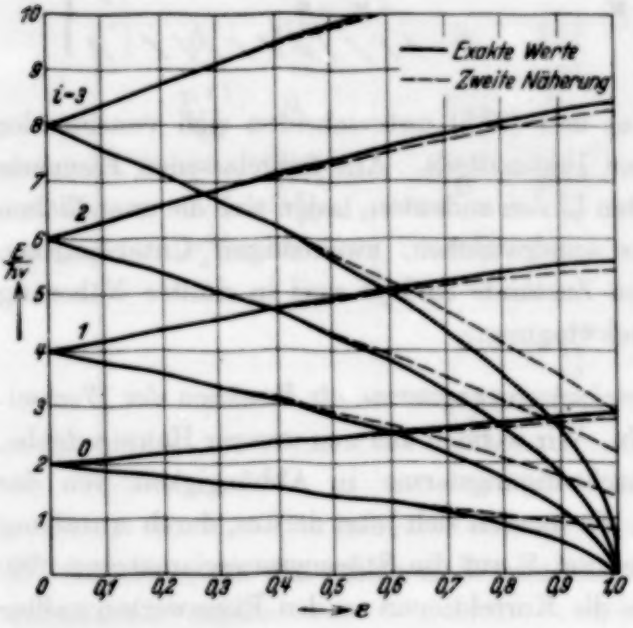


Fig. 1.
Knickschwingungsstruktur des Π-Termes für den Gesamtdrehimpuls $M = 0$ als Funktion der Wechselwirkung ε.

[1]) Die Frequenz ν der ungestörten Schwingung ist natürlich im Rahmen dieser Arbeit nicht zu berechnen, daher tragen wir die dimensionslose Größe E/h als Funktion von ε auf.

daß, wie bereits oben erwähnt wurde, die zu $E^{+}_{N,0}$ und $E^{-}_{N,0}$ gehörigen Eigenfunktionen verschiedene Symmetrieeigenschaften haben[1]).

Dieser Sachverhalt ändert sich für den Fall, daß der Gesamtdrehimpuls von Null verschieden ist. Es tritt hier kein Zerfallen in zwei unabhängige Termsysteme ein, da keine Symmetrieeigenschaft vorhanden ist, die dies fordern könnte.

Wir lösen (31) zunächst für kleine ε durch Störungsrechnung. Wir erhalten die Energiestörungen erster Ordnung in ε, indem wir die kleinen zweireihigen (umrahmten) Matrizen in der Diagonale von (31) auf Hauptachsen transformieren; die so erhaltenen Diagonalglieder stellen die Energiekorrektionen erster Ordnung zu den vorher entarteten Schwingungsniveaus $E_N^{(0)}$ dar. Die Aufspaltung der Matrizen P (31) geschieht durch die kanonische Transformation $S^{-1}PS$ mit Hilfe der unitären Matrix

$$S = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \cdot \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \tag{33a}$$

$$S^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \cdot \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \tag{33b}$$

[1]) Nach F. Hund, ZS. f. Phys. **40**, 742, 1927 und J. v. Neumann u. E. Wigner, Phys. ZS. **30**, 467, 1929 dürfen keine Überkreuzungen von Termen vorkommen; es sei denn, daß wie oben eine Symmetrieeigenschaft dies fordert.

Das Resultat der Transformation (33) lautet, wenn wir S auf (31a) bzw. (31b) anwenden:

$$S^{-1}P_M S = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{\sqrt{2}}P^{21}_{M-1\,M+1} & \frac{1}{\sqrt{2}}P^{21}_{M-1\,M+1} & & \\ \frac{1}{\sqrt{2}}P^{21}_{M+1\,M-1} & -P^{12}_{M+1\,M+1} & 0 & -\tfrac{1}{2}(P^{12}+P^{21})_{M+1\,M+3} & \tfrac{1}{2}(P^{12}-P^{21})_{M+1\,M+3} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}P^{21}_{M+1\,M-1} & 0 & P^{21}_{M+1\,M+1} & \tfrac{1}{2}(-P^{12}+P^{21})_{M+1\,M+3} & \tfrac{1}{2}(P^{12}+P^{21})_{M+1\,M+3} \\ & -\tfrac{1}{2}(P^{12}-P^{21})_{M+3\,M+1} & \tfrac{1}{2}(P^{12}+P^{21})_{M+3\,M+1} & -P^{12}_{M+3\,M+3} & 0 \\ & \tfrac{1}{2}(-P^{12}+P^{21})_{M+3\,M+1} & \tfrac{1}{2}(P^{12}+P^{21})_{M+3\,M+1} & 0 & P^{21}_{M+3\,M+3} \end{pmatrix} \tag{34a}$$

$$S^{-1}P_{-M} S = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}}P^{12}_{-M-1\,-M+1} & \frac{1}{\sqrt{2}}P^{12}_{-M-1\,-M+1} & & \\ -\frac{1}{\sqrt{2}}P^{21}_{-M+1\,-M-1} & -P^{12}_{-M+1\,-M+1} & 0 & -\tfrac{1}{2}(P^{12}+P^{21})_{-M+1\,-M+3} & \tfrac{1}{2}(P^{12}-P^{21})_{-M+1\,-M+3} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}P^{21}_{-M+1\,-M-1} & 0 & P^{21}_{-M+1\,-M+1} & \tfrac{1}{2}(-P^{12}+P^{21})_{-M+1\,-M+3} & \tfrac{1}{2}(P^{12}+P^{21})_{-M+1\,-M+3} \\ & -\tfrac{1}{2}(P^{12}+P^{21})_{-M+3\,-M+1} & \tfrac{1}{2}(P^{12}-P^{21})_{-M+3\,-M+1} & -P^{12}_{-M+3\,-M+3} & 0 \\ & \tfrac{1}{2}(-P^{12}+P^{21})_{-M+3\,-M+1} & \tfrac{1}{2}(P^{12}+P^{21})_{-M+3\,-M+1} & 0 & P^{21}_{-M+3\,-M+3} \end{pmatrix} \tag{34b}$$

Unter Zugrundelegung der Werte (29) erhalten wir für die beiden aufgespaltenen Energiekorrektionen erster Ordnung $\overset{(1)}{E}{}^{-}$ und $\overset{(1)}{E}{}^{+}$

$$\overset{(1)\,+}{E}{}^{(-)}_{M+2i-1,\,\pm M} = \underset{(-)}{+}\, P^{12}_{M+2i-1,\,M+2i-1,\,\pm M,\,\pm M} = \underset{(-)}{+}\, h\nu\varepsilon\sqrt{i(i+M)}. \quad (35)$$

In (35) gibt der erste Index $(M+2i-1)$ die Schwingungsquantenzahl und der zweite Index $M>0$ den Gesamtdrehimpuls an; dabei ist die Laufzahl für die Schwingungsniveaus $i=0,1,2,\ldots$ Für $i=0$ verschwindet die Störung erster Ordnung. Während die Störung erster Ordnung im allgemeinen ein Aufspalten der Energieterme in E^{+} und E^{-} herbeiführt, besitzt die Störung zweiter Ordnung in ε für beide Fälle sowohl den gleichen Betrag als auch das gleiche Vorzeichen. Allgemein gilt für sie

$$\begin{aligned}
&\overset{(2)\,+}{E}{}^{(-)}_{M+2i-1,\,\pm M}\\
&= \frac{1}{4(\overset{(0)}{E}_{M+2i-1}-\overset{(0)}{E}_{M+2i-3})}\left[(P^{12}+P^{21})^{2}_{M+2i-3,\,M+2i-1,\,\pm M,\,\pm M}+(P^{21}-P^{12})^{2}_{M+2i-3,\,M+2i-1,\,\pm M,\,\pm M}\right]\\
&+\frac{1}{4(\overset{(0)}{E}_{M+2i-1}-\overset{(0)}{E}_{M+2i+1})}\left[(P^{12}+P^{21})^{2}_{M+2i-1,\,M+2i+1,\,\pm M,\,\pm M}+(P^{12}+P^{21})^{2}_{M+2i-1,\,M+2i+1,\,\pm M,\,\pm M}\right]. \quad (36)
\end{aligned}$$

Mit $\overset{(0)}{E}_{M+2i-1}=h\nu(M+2i)$ wird daraus nach Ausquadrieren der Potenzen

$$\begin{aligned}
\overset{(2)\,+}{E}{}^{(-)}_{M+2i-1,\,\pm M} = \frac{1}{h\nu}\{&[(P^{12})^{2}+(P^{21})^{2}]_{M+2i-3,\,M+2i-1,\,\pm M,\,\pm M}\\
&-[(P^{12})^{2}+(P^{21})^{2}]_{M+2i-1,\,M+2i+1,\,\pm M,\,\pm M}\}. \quad (37)
\end{aligned}$$

Setzen wir in (37) den Wert der Matrixelemente nach (29) ein, so erhalten wir nach Durchführung einer kleinen Rechnung das Resultat

$$\overset{(2)\,+}{E}{}^{(-)}_{M+2i-1,\,\pm M} = -\tfrac{1}{8}h\nu\varepsilon^{2}(M+2i). \quad (38)$$

(38) besitzt Gültigkeit für alle Werte von $i=1,2,\ldots$; der Fall $i=0$ bildet eine Ausnahme; für ihn gilt

$$\overset{(2)\,+}{E}{}^{(-)}_{M-1,\,\pm M} = -\frac{1}{h\nu}(P^{21})^{2}_{M-1,\,M,\,\pm M,\,\pm M} = -\tfrac{1}{8}h\nu\varepsilon^{2}M(M+1). \quad (38\,a)$$

Aus (35) und (38) setzt sich der Gesamteigenwert zusammen. Man hat für $i\neq 0$

$$\overset{+}{E}{}^{(-)}_{M+2i+1,\,\pm M} = h\nu[M+2i+\underset{(-)}{\varepsilon}\sqrt{i(i+M)}-\tfrac{1}{8}\varepsilon^{2}(2i+M)];\ i=1,2,\ldots \quad (39)$$

bzw. für $i = 0$, wo keine Aufspaltung stattfindet:

$$E_{M-1,\pm M} = h\nu[M - \tfrac{1}{8}\varepsilon^2 M(M+1)]. \tag{39a}$$

Für einen festen Wert von M würde man nach (39) analoge Kurven für die verschiedenen i-Werte erhalten wie in Fig. 1. Auch hier würde in dieser Näherung ein Zerfallen und Schneiden entsprechend den beiden aufgespaltenen Termsystemen von Fig. 1 eintreten; dabei würden die E^--Zweige für $\varepsilon \leqq 1$ oberhalb der dem Energiewert Null entsprechenden Abszissenachse bleiben (vgl. die gestrichelten Kurventeile in Fig. 2).

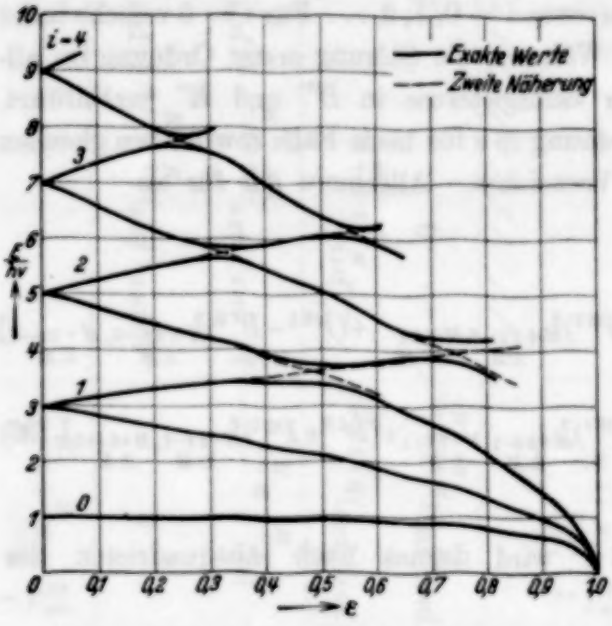


Fig. 2. Knickschwingungsstruktur des Π-Termes für den Gesamtdrehimpuls $|M| = 1$ als Funktion der Wechselwirkung ε.

Um die Energiekurven für mäßig hohe Werte von ε zu korrigieren und um sie besonders für größere Werte von ε zu untersuchen, in denen (39) seine Gültigkeit verliert, wenden wir ein numerisches Verfahren an. Dieses wird uns auch Aufschluß darüber geben, wie sich die Zweige E^+ und E^- dort verhalten, wo sie sich nach der Störungsrechnung zweiter Näherung überkreuzen sollten. Es ist hier nur möglich, den Gedankengang und die Resultate des Verfahrens anzugeben: Es besteht darin, daß wir das zur Säkulargleichung der Störungsenergiematrix (31) gehörige lineare Gleichungssystem unter Einsetzung der numerischen Werte für die Matrixelemente P aufstellen. Entsprechend dem Zerfallen der Energiematrix erhalten wir für jeden Wert des Gesamtdrehimpulses M ein gesondertes unendliches lineares Gleichungssystem. Die Lösung dieses Systems geschieht in der Weise, daß wir die zugehörigen Eigenwerte und Eigenvektoren, ausgehend von den schon erhaltenen Näherungen, so wählen, daß sie das Gleichungssystem möglichst gut erfüllen. Dabei tritt ein vereinfachendes Moment ein, welches die Rechnung überhaupt erst ermöglicht, nämlich, daß es näherungsweise genügt, nur eine beschränkte Anzahl von linearen Gleichungen zu lösen. Der Einfluß weiterer Gleichungen ist gering. Das Resultat der Rechnung ist, daß dort, wo in zweiter Näherung ein Über-

schneiden von zwei Energiekurven stattfinden würde, ein gegenseitiges Ausweichen eintritt. Dieser Sachverhalt ist in Übereinstimmung mit den zitierten Überlegungen von Hund, von Neumann und Wigner; denn es existiert für $M \neq 0$ keine Symmetrieeigenschaft, die ein Überkreuzen fordern würde. Ein weiteres Resultat ist, daß die den E^--Zweigen entsprechenden Kurven für $\varepsilon = 1$ gegen Null gehen. Dieser letzte Umstand, den wir ja auch von dem Falle $M = 0$ her kennen, läßt sich übrigens auch direkt an dem Differentialgleichungssystem (14) plausibel machen: Vernachlässigen wir in (14b) das Kopplungsglied $\frac{2}{r^2}\frac{\partial \psi^1}{\partial \varphi}$ [1]), so entsteht eine zu (17) analoge Gleichung, deren Eigenwerte in Analogie zu (32) lauten:

$$E_{2i+1,M} = \frac{2}{\varkappa}\sqrt{\alpha - \sigma}\,(\sqrt{M^2+1} - M + 2i + 1). \tag{40}$$

Die Eigenwerte der Energie verschwinden also für $\sigma = \alpha$, und (40) gibt in der Umgebung $\sigma \approx \alpha$ eine asymptotische Darstellung, der dem E^--Zweige entsprechenden Energiekurve.

Die so erhaltenen Kurven sind für $M = 1$ in Fig. 2 als Funktion der Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernbewegung $\varepsilon = \sigma/\alpha$ im Intervall $0 \leqq \varepsilon \leqq 1$ aufgetragen. Die gestrichelten Teile an den Ausweichstellen verdeutlichen den Verlauf der zweiten Näherung. Ein wesentlicher Punkt, den sowohl Fig. 1 als auch Fig. 2 wiedergeben, besteht darin, daß die Aufspaltungen für nicht zu kleine Wechselwirkungen durchaus von der gleichen Größenordnung sind, wie die Differenzen der verschiedenen unaufgespaltenen Schwingungsniveaus. Analoge Kurven wie in Fig. 2, bei denen ein Ausweichen der verschiedenen Zweige stattfindet, und deren E^--Zweige für $\varepsilon = 1$ gegen Null gehen, erhalten wir auch für die weiteren Fälle $M = \pm 2$, ± 3, ...

Wir fügen am Ende dieses Paragraphen noch eine kleine Bemerkung über den exakt behandelten Fall $M = 0$ ein, der uns als Hinweis auf die Güte unseres Approximationsverfahrens dienen kann; auch dieser Fall läßt sich mit Hilfe der Störungsrechnung behandeln. Das wichtige Resultat dabei ist, daß nach der Hauptachsentransformation (wegen der Gleichheit

---

[1]) Das ist für den Fall $\sigma \approx \alpha$ erlaubt, da (14b) dann die Bewegung in einem ganz flachen Potential $(\alpha - \sigma_2)\,r^2$, (14a) aber in einem stark gekrümmten Potential $(\alpha + \sigma)\,r^2$ darstellt; der Unterschied der zu (14a) bzw. (14b) gehörigen Eigenwerte ist dann groß, so daß die gegenseitige Störung (Kopplungsglied $\partial\psi^1/\partial\varphi$) in (14b) weggelassen werden kann.

$P^{12}_{kk'} = P^{21}_{kk'}$) ein Zerfallen der transformierten Matrizen in zwei Untermatrizen eintritt. Dieses entspricht dem Umstand, daß die beiden Termsysteme E^+ und E^- sich nicht gegenseitig beeinflussen, sondern sich überkreuzen. Das Ergebnis der Störungsrechnung bis zur zweiten Näherung in ε wird durch die gestrichelten Kurven in Fig. 1 wiedergegeben. Die Abweichung der exakten Werte von den durch die Störungsrechnung gefundenen gibt ein Maß für die Güte der Näherung und läßt den Schluß zu, daß diese für E^+ auch in den Fällen $M = \pm 1, \pm 2, \ldots$ im ganzen Intervall $0 \leqq \varepsilon \leqq 1$ brauchbar sein wird, während sie sich für E^- nur für kleine ε bewähren wird. Dies ist auch durch das numerische Verfahren sichergestellt.

Als letzter Punkt dieses Paragraphen bleibt noch die Besprechung der Auswahlregeln, die analog wie beim zweiatomigen Molekül gefunden werden können. Es kommen einerseits die $\parallel$-Übergänge (Komponente der Strahlung parallel zur Molekülachse) mit $\Delta\Lambda = 0$ ($\Pi - \Pi$-Übergang) und andererseits die $\perp$-Übergänge (Strahlung senkrecht zur Molekülachse) mit $|\Delta\Lambda| = 1$ ($\Pi - \Sigma$- oder $\Pi - \Delta$-Übergang) in Frage. Man erkennt auf Grund der Symmetrieeigenschaften der Eigenfunktionen (25), daß die Auswahlregeln für den Gesamtdrehimpuls lauten: $\Delta M = 0$, wenn es sich um einen $\Pi - \Pi$-Elektronenübergang handelt, und $|\Delta M| = 1$, wenn der Elektronenübergang von einem Π- zu einem Σ- oder zu einem Δ-Zustande führt. Über das Verhalten der Quantenzahl i läßt sich für kleine Werte von ε, wo insbesondere keine beträchtliche gegenseitige Beeinflussung der Termniveaus stattfindet, aussagen, daß die Auswahlregel $|\Delta i| = 0, 2, 4 \ldots$ Gültigkeit besitzt, wobei höhere $|\Delta i|$-Werte mit immer geringerer Intensität auftreten[1]). Für große Werte der Wechselwirkung geht die Bedeutung der Quantenzahl i überhaupt verloren, und auch diese Auswahlregel verliert ihren Sinn.

§ 5. Diskussion. Leider liegt kein experimentelles Material vor, an dem wir *direkt* einen Vergleich unserer theoretischen Ergebnisse mit der Erfahrung vornehmen könnten. Wäre das der Fall, so müßte man versuchen, die gemessene Schwingungsstruktur des Moleküls z. B. bei einem $\Pi - \Sigma$-Übergang der Elektronen unter Berücksichtigung der Auswahlregeln in unser Schema der Fig. 1 oder 2 einzuordnen, indem darin ein passender Wert der Wechselwirkung ε aufgesucht werden müßte.

---

[1]) Vgl. G. Herzberg u. E. Teller, l. c., § 6.

Starke Serie		Schwache Serie		Unterschied der Glieder beider Serien
ν (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	(cm^{-1})
91 870		92 330		460
	1190		1270	
93 060		93 600		540
	1190		1240	
94 250		94 840		590
	1160		1250	
95 410		96 090		680
	1150		1240	
96 560		97 330		770
			1300	
		(98 630)		

Indessen hat Rathenau[1]) Absorptionsmessungen am CO_2 ausgeführt, und unter anderem die in der Tabelle angegebenen Serien gefunden. Eine direkte Zuordnung zu unserem Schema läßt sich nicht mit Sicherheit vornehmen. Man kann aber mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, daß es sich bei der starken Serie um eine Anregung einer Folge totalsymmetrischer Schwingungen des Π-Terms vom schwingungslosen Grundzustand des Σ-Terms aus handelt. Auch die zweite schwache Serie könnte man einem Übergang vom schwingungslosen Grundzustand des Σ-Terms in eine Folge totalsymmetrischer Schwingungen des Π-Terms zuordnen, nur mit dem Unterschiede, daß dabei gleichzeitig eine Knickschwingung zweifach (wegen der Auswahlregel) angeregt ist ($i = 2$), die die Differenz gegen die erste Serie ergibt. Der kleine Wert der Differenz zwischen den Serien, der dem doppelten Betrage der Knickschwingung entsprechen sollte, erklärt sich zwanglos aus unserer Theorie, wenn wir annehmen, daß das untere $i = 2$-Knickschwingungsniveau durch die Wechselwirkung stark nach unten gedrückt ist. Es sei hier hinzugefügt, daß außer diesen beiden Serien in dem angegebenen Gebiet noch weitere, zahllose, schwache Linien aufgenommen wurden, die jedoch bis jetzt nicht eingeordnet werden konnten.

An dieser Stelle möchte ich meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. M. Born, für seine reiche, wissenschaftliche Förderung in Göttingen danken. Besonderen Dank schulde ich auch Herrn Dr. E. Teller für die Anregung zu dieser Arbeit und zahlreiche Diskussionen und Ratschläge bei ihrer Durchführung.

Göttingen, Institut für theoretische Physik der Universität.

[1]) G. Rathenau, ZS. f. Phys. **87**, 32, 1933.

Chemische Fixierung auf Papier der von elektrischen Wellen gegebenen Abbildungen.

Von **W. Arkadiew** in Moskau.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 26. September 1934.)

Mittels vorliegender Methode kann man auf weißem Papier die Anwesenheit eines hochfrequenten elektrischen Feldes, oder auch die Spur von einfallenden oder durchgehenden elektromagnetischen Wellen fixieren, ohne sich dabei eines Galvanometers, Thermoelementes oder irgendeines mit Drähten versehenen Apparates zu bedienen. Die Methode besteht in der Anwendung einer Art Detektor in Form eines kurzen Kohärers, der mit Elektroden aus verschiedenen Metallen versehen ist. Der Kohärer liegt auf einem Papierblatt und berührt es in zwei Punkten. Das Papier ist mit einem stromempfindlichen Indikator imprägniert, der seine Farbe infolge der nach dem Einfallen der Wellen auf den Detektor auftretenden Elektrolyse verändert. Die Elektroden können auch beide aus gleichem Metall hergestellt werden, dann ist es aber notwendig, durch das Papier den Strom einer besonderen Batterie hindurchzuschicken. Ordnet man auf einem Blatt Papier eine große Zahl solcher Detektoren an, jeder ungefähr 1 cm lang, so erhält man auf dem Papier nach dem Einfallen der Wellen („Belichtung mit den Wellen") die Spur vom Einfallen oder Durchgehen der Strahlen in Form von farbigen Flecken. Diese Methode ersetzt in der Optik der Hertzschen Wellen die Photographie im Gebiete des Lichtes.

1. Die empfindliche chemische Platte und ihre Anwendung. Zur Fixierung der Hochfrequenzfelder benutzt man ein mit einer 0,1- bis 1%igen Lösung von Phenolphthalein in Alkohol imprägniertes Schreibpapier, welches mit 20%iger Natriumsulfatlösung angefeuchtet ist. Zum Verhindern des Trocknens kann man der Lösung noch Glycerin hinzufügen. Das Papier legt man auf ein Haarsieb oder auf eine dünne Hartgummiplatte. Auf die Ränder des Papierblattes legt man zwei Messinglineale senkrecht zum elektrischen Vektor der Wellen (Randelektroden, Fig. 1). Man verbindet sie hintereinander mit einem Rheostaten von 1000 Ohm Widerstand und einer Gleichstromquelle von ungefähr 100 Volt Spannung. Dabei beträgt die Stromstärke in dem Papierblatt $J = 20$ bis 50 mA.

Die Kohärer stellen etwa auf Rädchen rollende Branly-Röhrchen dar, deren Drehung das Schütteln ersetzt. Sie bestehen aus Glasröhrchen von ungefähr 8 mm Länge mit einem Durchmesser von 3 mm (d, Fig. 1). Von beiden Enden der Röhre sind mittels Schellack kurze Messingelektroden in Form eines Nietes eingesetzt. Der Abstand zwischen den inneren Flächen der Niete beträgt ungefähr 2 mm. Dieser Raum ist zur Hälfte mit feinen, etwas oxydierten Messingspänen angefüllt. Die Achsen der Kohärer müssen in der Richtung des elektrischen Vektors liegen.

Läßt man die Kohärer über das Papier hin und her rücken, während es vom Strom durchflossen wird, so erhält man beim Betriebe des Vibrators auf dem Papier rote Flecken unter den Elektroden (Nietköpfen) derjenigen Kohärer, die an Stellen von genügender Intensität des elektrischen Feldes der Wellen liegen. Es ist klar, daß das Zentrum eines solchen Fleckes mit der Mitte des Kohärers nicht zusammenfällt. Hat man viele Kohärer, so ist es zweckmäßig, sie in schrägen Reihen an einem auf einem leichten Rahmen angefertigten Fadennetz anzunähen. Bei seiner Verschiebung auf dem Papier verschieben sich alle Kohärer gleichzeitig. Um die Bildung

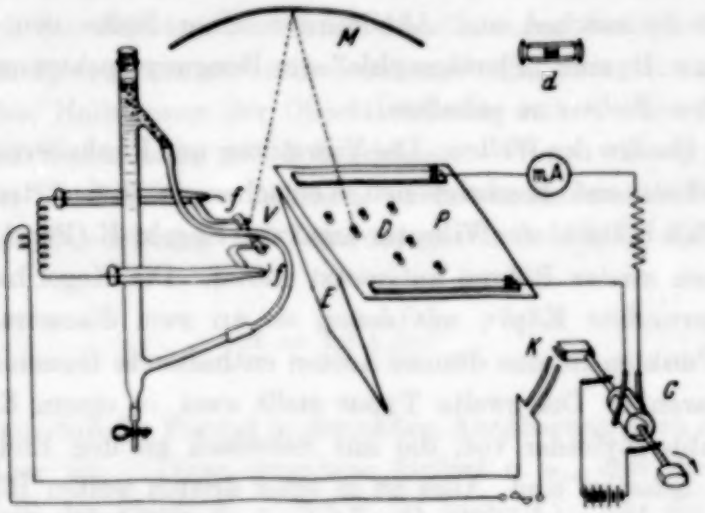


Fig. 1. Verfahren des „Photographierens" eines Vibrators.

großer Flecken an den Randelektroden zu vermeiden, ist es zweckmäßig, den Gleichstrom während des Vorganges der Elektrographie zu kommutieren (Fig. 1).

Will man genaue Abbildungen nicht geradliniger Felder erhalten, so ist es notwendig, die Wellen nur während irgendeiner Richtung des Gleichstroms zu senden. Um die Abnutzung des Vibrators oder einer anderen Quelle des hochfrequenten Feldes zu verringern, empfiehlt es sich, den ihn speisenden Wechselstrom nur für einige Sekunden zu Beginn jeder Schließung des Gleichstroms einzuschalten, wozu ein besonderer, auf der Achse des Kommutators befindlicher Ausschalter dient (Fig. 1).

Die Arbeit der Kohärer hat unter den angegebenen Bedingungen folgende Eigentümlichkeit. In den gewöhnlichen Schüttelvorrichtungen der alten Radioempfänger ist die Anwendung von Kohärern höchster Empfindlichkeit möglich, deren Leitungsfähigkeit an der Grenze liegt und erst nach einer Reihe von Schlägen der Schüttelvorrichtung ver-

schwindet. Der Kohärer gibt das Signal und die Schüttelvorrichtung arbeitet so lange, bis ein labiler Zustand der Spähne eintritt, der bei der schwächsten Einwirkung der elektrischen Schwingungen verschwindet. In den vorliegenden Bedingungen wählen wir Kohärer von größerer Stabilität, damit sie bei Abwesenheit von Schwingungen durchaus keine Flecken auf dem Papier geben. Hierdurch ist die Notwendigkeit, die Späne zu oxydieren, bedingt. Der Anfangszustand solcher Kohärer ist weit von einer Labilität entfernt und daher ist ihre Empfindlichkeit niedriger als gewöhnlich.

Trotzdem gelingt es, indem man Wellen von geringer Energie benutzt, Aufnahmen zu machen und Abbildungen einer Reihe von Objekten zu bekommen, z. B. eine „Photographie" des Beugungsspektrums der elektromagnetischen Wellen zu erhalten.

2. *Die Quellen der Wellen.* Die Vibratoren mit Funkenerregung wurden in den nachstehend beschriebenen Versuchen in drei Arten verwendet. In einem Fall bestand der Vibrator aus zwei Kegeln V (Fig. 1), die auf die Glashörnchen zweier Röhren aufgesetzt waren. Die Kegel hatten auf der Spitze abgerundete Köpfe, mit denen sie an zwei diametral gegenüberliegenden Punkten in eine dünne, Aceton enthaltende Gummiröhre hineingesteckt waren[1]). Der zweite Typus stellt zwei, in einem Ebonitrahmen eingeschraubte Zylinder vor, die mit Schellack an den Enden von zwei Glasröhren befestigt sind. Alles ist in einer dritten weiten Röhre mit Petroleum untergebracht[2]). Die dritte Art des Vibrators (nach Lebedew) bestand aus zwei Messingzylindern, die an den Enden von zwei Glasröhren auf der Achse eines parabolischen Spiegels befestigt waren. Der Vibrator und der Spiegel, die horizontal angeordnet wurden, waren in Petroleum getaucht. Die Strahlen gingen vertikal nach oben.

Die beschriebenen Vibratoren erregten Wellen von 29 bis 100 mm Länge. Sie wurden von einem kleinen Tesla-Transformator mit Serienplattenfunkenstrecke im primären Kreise gespeist, der in der Luft zwei stromzuführende Funken von je 2 bis 4 mm Länge gab.

3. *Die Aufnahmen.* 1. In Fig. 1 ist das Verfahren der Aufnahme eines Hertzschen Dipols dargestellt. Ein konkaver Spiegel M (Fig. 1) mit einem Krümmungshalbmesser von 25 cm und einem Durchmesser von 30 cm projiziert den Vibrator V auf das Papier P. Das optische Justieren der Achsen und das Einstellen in den Brennpunkt wurde mit Hilfe des

[1]) W. Arkadiew, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges., Phys. Teil, **44**, 165, 1913; Ann. d. Phys. **58**, 105, 1919. — [2]) Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **45**, 46, 1913; Ann. d. Phys. **45**, 133, 1914.

Lichtes der stromzuführenden Funken ausgeführt. Die Entfernung VD vom Vibrator bis zu seiner Abbildung betrug 6 cm.

Der Schirm E dient zum Schutz der empfindlichen Platte P vor der unmittelbaren Wirkung der Wellen. Die Länge des Vibrators betrug 12 mm, und seine Wellenlänge ungefähr 4,5 cm. Die von den ausgestrahlten Hertzschen Wellen gegebene Abbildung des Vibrators ist in Fig. 2 durch die Flecken der Verdunklung des Papiers an den Berührungspunkten der reagierenden Detektoren angedeutet.

Aus der Beugungstheorie folgt, daß die Abbildung eines leuchtenden Punktes in der Brennebene eines astronomischen Fernrohres einen Kreis mit einer nach den Rändern zu schnell abnehmenden Helligkeit darstellt, der von einem System von viel schwächeren Beugungsringen umgeben ist. Wir wollen den Halbmesser der Objektivöffnung mit r, seine Brennweite mit f und die Wellenlänge mit λ bezeichnen. Wenn wir als Breite des Fleckes Δ den Durchmesser annehmen, an dessen Enden die Beleuchtung der Hälfte der Beleuchtung im Zentrum gleich ist ($E/E_0 = 0{,}5$), finden wir[1]), daß

$$\Delta = 1{,}4\,\lambda\,\frac{f}{2r}.$$

Wir nehmen an, daß die Formel in der ersten Annäherung auch auf unseren Fall anwendbar ist. Diese Annahme fordert u. a., daß die Empfindlichkeitsschwelle der Platte $E_1 = 0{,}5\,E_0$ ist (siehe 4.). Für die Breite der Abbildung finden wir alsdann:

$$\Delta = 1{,}4 \cdot 4{,}5 \cdot \tfrac{25}{250} = 5{,}25\text{ cm},$$

was mit dem Versuch, Fig. 2, übereinstimmt.

2. In Fig. 3 ist ein vertikales Strahlenbündel der von einem horizontalen Hertzschen Spiegel ausgehenden elektromagnetischen Wellen dargestellt. Die Strahlen werden von der empfindlichen Platte geschnitten, die sich von der Spiegelachse in der Entfernung von 14 cm befindet.

Auf derselben Fig. 3 ist die hierbei erhaltene Aufnahme wiedergegeben. Wird auf dem Wege der Strahlen eine Paraffinlinse angebracht, so wird der Schnitt des Strahlenbündels bedeutend schmaler (Fig. 4).

3. In Fig. 5 ist die Versuchsanordnung zum Photographieren der Beugungsspektren dargestellt. Über der Linse wurde ein Beugungsgitter angeordnet, das aus Metallstreifen von 25 mm Breite bestand; die Streifen

---

[1]) F. Neumann, Vorlesungen über Optik, S. 89; N. M. Kislow, Theorie der optischen Instrumente, S. 53. Moskau 1915.

befanden sich in einer Entfernung von 25 mm voneinander. In Fig. 5 sind die hierbei erhaltenen Punkte abgebildet, die ein Spektrum nullter Ordnung und zwei Spektren erster Ordnung darstellen. Durch die erhaltenen Punkte wurden gerade Linien gezogen; infolge einer solchen Strichelung treten die Spektren der verschiedenen Ordnungen deutlich hervor und die verschiedene Beleuchtung an den verschiedenen Stellen der Platte wird anschaulicher.

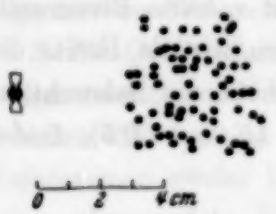


Fig. 2. Beugungsabbildung eines Vibrators.

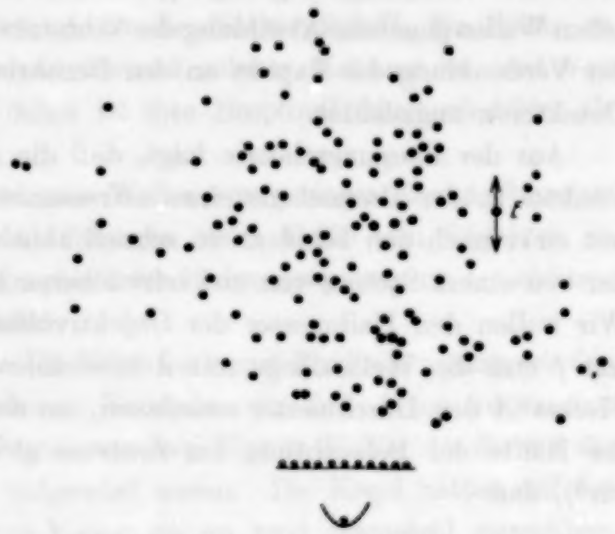


Fig. 3. „Beleuchtung" der empfindlichen chemischen Platte mit den Strahlen eines Hertzschen Spiegels.

Fig. 4. Die Verengung der Strahlen mit einer Paraffinlinse.

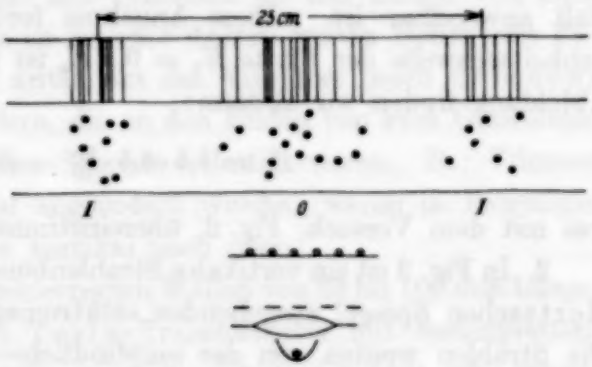


Fig. 5. Fraunhofersche Spektren von einem Beugungsgitter.

Die Entfernung 2δ zwischen den Mitten des rechten und des linken Spektrums beträgt 25 cm, die Entfernung d vom Gitter bis zur empfindlichen Platte 17,5 cm; die Periode des Gitters $a = 5{,}0$ cm.

Da
$$\lambda = a \sin \alpha = a \frac{\delta}{\sqrt{d^2 + \delta^2}},$$

so erhalten wir
$$\lambda = 2{,}9 \text{ cm}.$$

Für das Verhältnis der Wellenlänge zur Vibratorlänge $l = 7$ mm bekommen wir in diesem Falle $\lambda/l = 4{,}1$. Der in der Luft befindliche Vibrator hat bei so kurzen Wellen [1]) das Verhältnis λ/l ungefähr $= 3$. Im gegebenen Falle ist er in Petroleum getaucht ($\varepsilon = 2$) und daher ist das Verhältnis $3\sqrt{2} \simeq 4{,}1$.

4. Die folgenden drei Aufnahmen stellen den Schatten eines 27,5 mm breiten eisernen Streifens, der unmittelbar unter der Ebonitplatte des empfindlichen Schirmes befestigt ist, dar. In Fig. 6 ist der Schatten eines

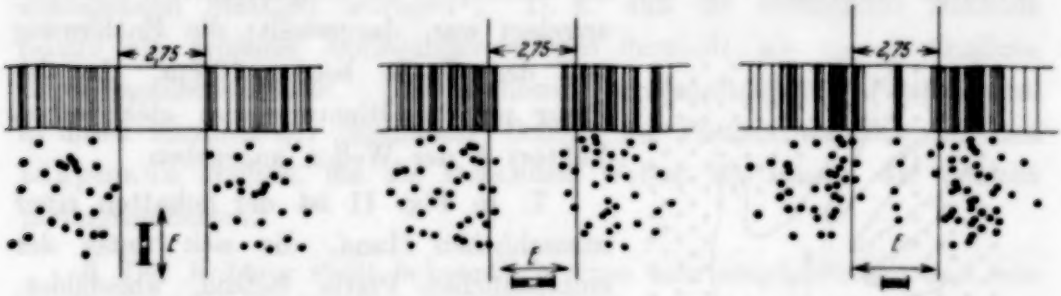


Fig. 6. Fig. 7. Fig. 8.

Beugungsschatten eines Metallstreifens. $\lambda = 2{,}9$ cm.

Fig. 9. Schatten eines Schlüssels.

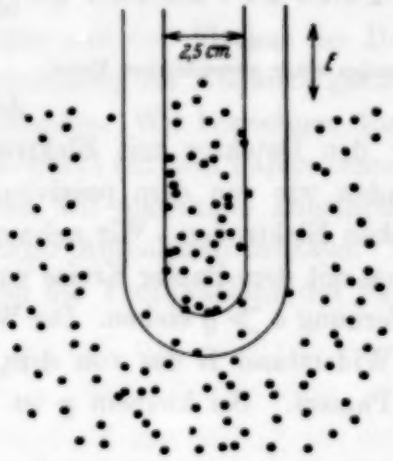


Fig. 10. Schatten eines Glasrohrs.

Streifens dargestellt, der parallel dem elektrischen Vektor der aus einem horizontalen Hertzschen Spiegel ausgehenden Wellen lag (vgl. Fig. 8). Wie wir sehen, hat der Schatten hierbei eine Breite von 30 mm.

In Fig. 7 und 8 stand der elektrische Vektor senkrecht zur Achse des Streifens. Hierbei wurde Fig. 7 mittels Detektoren von 13 mm Länge erhalten, während in Fig. 8 die Detektoren eine Länge von 8 mm hatten.

[1]) W. Arkadiew, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges., Phys. Teil, **44**, 165, 1912; Ann. d. Phys. **58**, 105, 1919, Tafel 1. Vgl. auch E. F. Nichols u. T. D. Tear, Phys. Rev. (2) **21**, 587, 1923.

Hierdurch wird ein feineres Bild bedingt, und es wurde daher eine Breite des Wellenschattens erhalten, die der Größe des geometrischen Schattens näher kam.

5. Der Schatten einer von unten an das Ebonit angeklebten Münze von 33 mm Durchmesser war sehr schwach. Stärker wirkt ein Schlüssel, 52 mm lang (Fig. 9).

6. In Fig. 10 ist der Schatten von einer U-förmigen, mit Wasser gefüllten Glasröhre, die an die Rückseite des empfindlichen Schirmes angelegt war, dargestellt; die Entfernung von der Quelle betrug 10 cm. In der Figur ist die Richtung des elektrischen Vektors E der Wellen angegeben.

Fig. 11.
Schatten einer menschlichen Hand.

7. In Fig. 11 ist der Schatten einer menschlichen Hand, die sich unter der empfindlichen Platte befand, abgebildet. Die Wellenlänge der Hertzschen Strahlen betrug bei diesem Versuch, ebenso wie auch bei den vorhergehenden, 2,9 cm.

4. Einige theoretische Voraussetzungen der Methode. 1. Den aktiven Detektor, oder den Detektor mit Elektroden aus verschiedenen Metallen, unterscheiden wir von dem passiven Detektor, d. h. von dem Detektor mit gleichen Elektroden. Wir nehmen an, daß die Berührungsfläche der Elektroden mit dem Papier Kreise vom Radius ϱ bildet, die voneinander in der Entfernung $a > \varrho$ stehen. Der Widerstand des Detektors ist viel kleiner als der Widerstand R des von dem Strom durchflossenen anliegenden Teiles des Papiers. Bei kleinem ϱ ist

$$R = \frac{1}{\pi \sigma x} \lg \frac{a}{\varrho},$$

wobei σ die elektrische Leitfähigkeit des Papiers und x seine Dicke darstellt[1]). Die Stromstärke in einem aktiven Detektor ist $i = e/R$, wobei e die elektromotorische Kraft seiner Elektroden bedeutet. Wir bezeichnen die elektromotorische Kraft auf den Randelektroden durch U, ihren Abstand durch l. Die in Papier zwischen zwei Punkten in der Entfernung der Kontakte eines passiven Detektors wirkende elektromotorische Kraft $U\frac{a}{l}$ muß

[1]) Siehe z. B. L. Graetz, Handb. d. Elektr. u. d. Magnet. II, S. 83, 1912.

größer sein, als die Polarisationspotentialdifferenz der Detektorelektroden e_p.

2. Die absolute Korngröße der nach dieser Methode hergestellten Bilder ist sehr beträchtlich; man kann für sie die Länge des Kohärers annehmen, d. h. ungefähr 1 cm. Die relative Größe des Korns indessen, in Wellenlängen gemessen, ist viel kleiner als diejenige in gewöhnlichen photographischen Platten, wo die Kornaggregate viele Wellenlängen der erzeugenden Strahlen betragen[1]). D. h. daß die vorliegende Methode relativ ein größeres Auflösungsvermögen darstellt als die gewöhnliche photographische Platte. Unsere chemischen empfindlichen Platten sind in dieser Hinsicht der „kornlosen" Schicht der Platten von Wiener und Lippmann ähnlich, die die stehenden Wellen im Innern der Schicht photographierten.

3. Der Kohärer stellt bekanntlich einen sehr empfindlichen und sehr unsicheren Detektor dar. Das ist jedoch die Eigenschaft eines einzelnen individuellen Kohärers. Bei vorliegender Methode benutzen wir eine große Anzahl von Detektoren und veranlassen ein Kollektiv von Detektoren mehrere Male zu wirken, vielmals das Papier mit den Flecken der Detektierung bedeckend. Diese statistische Ausnutzung des Kohärers gestattet, ihn für quantitative Beobachtungen anzuwenden. Wir bezeichnen durch s den Mittelwert der Fläche der unter dem Kontakt auf dem Papier erzeugten Flecke oder des schwarzen Kreises, welchen wir manchmal künstlich mit einem Gummistempel auf die Flecken einiger Aufnahmen drücken. Falls die Flecken sich nicht berühren, kann man die Verdunkelung des Papiers durch den Quotienten

$$q = \frac{N \cdot s}{S}$$

abschätzen, wobei N die Anzahl der Flecken auf dem Papier von der Fläche S bedeutet. Die Schwärzung der Schicht bezeichnet man durch D; man kann sie bei kleinem q durch die Formel

$$D = \lg_{10}(1 + q) = \lg_{10} e \cdot q = 0{,}43\, q$$

ausdrücken. Der Kohärer kommt zur Wirkung unter dem Einfluß der momentanen elektromotorischen Kraft u_0, die wahrscheinlich von der

[1]) Z. B. Kapitel „Photographie" von J. Eggert u. W. Raths in Bd. XIX des Handbuchs der Physik, herausgeg. von H. Geiger u. Karl Scheel, 1928.

Wirkungsdauer der Wellen etwas abhängt. Diese Größe u_0 ist die Empfindlichkeitsschwelle des Detektors, die für jeden Detektor bei jeder Kohärierung verschiedene Werte annimmt.

Diese Werte sind zwischen einigen u_1 und u_2 enthalten und sind dem Zufälligkeitsgesetz unterworfen; alsdann ist die Wahrscheinlichkeit des Erscheinens eines Wertes zwischen u_0 und $u_0 + \mathrm{d}u_0$

$$P_0 \, \mathrm{d}u_0 = f(u_0) \, \mathrm{d}u_0.$$

Wir bezeichnen bei der Beleuchtung der Platte E den entsprechenden Wert der Kraft mit u. Bei einer großen Anzahl von Kohärern n und deren Erregungen m ist die Zahl von kohärierenden Detektoren

$$N = n m \int_0^u P_0 \, \mathrm{d}u_0.$$

N und damit auch q und D sind Funktionen von u und E; sie beginnt bei einem bestimmten Wert E_1 (Schwellenwert) zu steigen, hat zwischen bestimmtem E_a und E_b auf der Schwärzungskurve einen geradlinigen Verlauf, und wird bei einem Wert E_2 der Abszissenachse parallel. Zwischen E_a und E_b haben wir eine lineare Abhängigkeit des Zuwachses von D von der Beleuchtung E. In diesem Gebiete, das man in der Photographie als „Emulsionsbreite" bezeichnet, erhält man die Aufnahmen mit besonders richtiger Wiedergabe des Originals. Die „Emulsionsbreite" unserer Platten kann man durch eine Auslese von Detektoren der ungefähr gleichen Empfindlichkeitsschwelle u_0 kleiner machen; wir erhalten damit Aufnahmen mit größerem Kontrast, der bei der Fixierung von feineren Helligkeitsunterschieden nützlich sein kann.

Bei der Auslese von Kohärern von sehr verschiedenem u_0 erhalten wir eine Platte mit einer sehr weiten Empfindlichkeit, welche die Helligkeitsunterschiede in schwachen, ebenso auch diejenige in starken Feldern gleichmäßig angibt.

5. Schlußfolgerungen. Vorläufig können wir folgende Ähnlichkeits- und Verschiedenheitszüge der elektrochemischen und photographischen empfindlichen Platte feststellen.

1. Die chemisch empfindliche Platte gestattet die Fixierung solcher Erscheinungen, wie die Strahlung der elektrischen Wellen, die auf keinem anderen Wege in der Form graphischer Abbildung erfaßt werden können.

2. Sie gestattet Momentaufnahmen, d. h. sie ist fähig, außerordentlich kurzdauernde elektrische Erscheinungen zu fixieren.

3. Sie hat, wie die photographische Platte, eine Empfindlichkeitsschwelle und kann eine größere oder kleinere Emulsionsbreite haben.

4. Die absolute Korngröße ist sehr bedeutend, ungefähr 1 cm.

5. Die Korngröße stellt einen Teil der Länge der fixierten Wellen dar, daher ist die relative Genauigkeit der Aufnahmen bei der Wiedergabe der kleinen Einzelheiten, die ihren Dimensionen nach der Wellenlänge nahe liegen, bedeutend größer als die photographische.

6. Die zur Herstellung elektrischer Aufnahmen verwandte Apparatur ist sehr einfach.

Moskau, J. Cl. Maxwell-Laboratorium (Moskauer Magnetisches Laboratorium) der Universität, September 1934.

Die Eigenschaften reeller Gase auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung.

II. Der Joule-Effekt bei Helium.

Von **Witold Jacyna** (Jacyno) in Leningrad.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 21. September 1934.)

Es wurden mit Hilfe der von Scheel und Heuse gemessenen c_p-Daten 1. der Joule-Effekt (μ_u) und die isothermische Änderung der inneren Energie $\left(\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t\right)$ bzw. die kalorische Nahwirkung c (Γ_v) als vorwiegend *negative* Größen berechnet, 2. die dabei gefundene μ_u-Inversionslinie *erster* Ordnung, sowie auch die μ_u-Isobaren und μ_u-Isothermen tabellarisch bzw. zeichnerisch illustriert und 3. *einige* Resultate mit den von Roebuck und Osterberg erhaltenen verglichen.

Mit dem Begriff „Joule-Effekt" bezeichnet man gewöhnlich die Temperaturänderung, welche beim isoenergetischen Prozeß ($dU = 0$) stattfindet. Diese Größe wird, wenigstens zur Zeit, besonders im Niederdruckgebiet, dem unmittelbaren Experiment entzogen und läßt sich mit hinreichender Strenge auf Grund der direkt meßbaren Größen nur auf thermodynamischem Wege berechnen. Dies ist zuerst von Cazin[1]) u. a.[2]) für Luft, Wasserstoff, Kohlensäure, Äther, Isopentan und andere Körper und neuerdings von Roebuck und Osterberg[3]) für Helium in Übereinstimmung mit unseren Ansichten und Berechnungen, aber mit vom Standpunkt der alten Zustandsgleichungstheorie unvermuteten Resultaten durchgeführt.

Wir wollen uns hier mit dem *wahren* Joule-Effekt μ_u beschäftigen, welcher definitionsgemäß mit Hilfe der beiden folgenden Ausdrücke

$$\left.\begin{aligned} \mu_U &= \left(\frac{\delta t}{\delta p}\right)_U \\ \text{bzw.} \quad \mu_U &= -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_t}{\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_p} \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

bestimmbar ist.

Auf Grund des bekannten Zusammenhanges zwischen der inneren Energie U, Enthalpie J und Volumenenergie vp

$$U = J - Avp \tag{2}$$

---

[1]) M. A. Cazin, Ann. chim. phys. **19**, 5, 1870; auch Phil. Mag. **40**, 81, 197, 268, 1870. — [2]) Vgl. z. B. A. G. Worthing, Phys. Rev. **33**, 217, 1911; W. Seitz, Ann. d. Phys. **64**, 665, 1921; auch J. R. Roebuck, Proc. Amer. Acad. **60**, 537, 1925 und besonders **64**, 287, 1930. — [3]) J. R. Roebuck u. H. Osterberg, Phys. Rev. **45**, 332, 1934.

erhalten wir einerseits

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_t = \left(\frac{\partial J}{\partial p}\right)_t - A\left(\frac{\partial (vp)}{\partial p}\right)_t$$

oder wegen

$$\left(\frac{\partial J}{\partial p}\right)_t = -\left(\frac{\partial J}{\partial t}\right)_p \left(\frac{\delta t}{\delta p}\right)_J$$

folgt weiter

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_t = -\mu_J c_p - A\left(\frac{\partial (vp)}{\partial p}\right)_t. \tag{3}$$

wobei $c_p = \left(\frac{\partial J}{\partial t}\right)_p$ die spezifische Wärme bei konstantem Druck und $\left(\frac{\delta t}{\delta p}\right)_J = \mu_J$ den Joule-Thomson-Effekt bedeuten.

Differenziert man andererseits die Gleichung (2) nach t bei $p = \text{const}$, so folgt unmittelbar

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_p = c_p - A\left(\frac{\partial (vp)}{\partial t}\right)_p \tag{4}$$

und schließlich aus (1), (3) und (4)

$$\mu_U = \frac{\mu_J c_p + A\left(\frac{\partial (vp)}{\partial p}\right)_t}{c_p - A\left(\frac{\partial (vp)}{\partial t}\right)_p}. \tag{5}$$

Wenden wir nun zwecks Bestimmung des Differentialkoeffizienten $\left(\frac{\partial (vp)}{\partial p}\right)_t$ bzw. $\left(\frac{\partial (vp)}{\partial t}\right)_p$ von Volumenenergie vp, die thermodynamische Zustandsgleichung

$$vp = R\psi - ap\left\{10\,\psi_0 - t\,(1 - 11\,e^{\eta})\right\} \tag{6}$$

an, wobei wie früher[1]) $\eta = b\sqrt[4]{p\,\psi}$ und

$$R = 211{,}82,\ a = -0{,}0_5 1085,\ \psi_0 = 273{,}22,\ b = -0{,}0_3 685$$

ist, so erhalten wir aus (5) mit Weglassen der elementaren Umgestaltungen

$$\mu_u = A\,a\,\psi\,\frac{p_0}{H} \cdot \frac{1 - 11\left(1 + \frac{5}{4}\,\eta\,\frac{t}{\psi}\right)e^{\eta}}{c_p - A\,R - A\,a\,p\left[1 - 11\left(1 + \eta\,\frac{t}{\psi}\right)e^{\eta}\right]} \tag{7}$$

oder annäherungsweise

$$(\mu_u)_{\text{Atm.}} \simeq \frac{A\,a\,\psi}{c_v} \cdot \frac{p_0}{H}\left[1 - 11\left(1 + \frac{5}{4}\,\eta\,\frac{t}{\psi}\right)\right] (^{\circ}C/\text{Atm.}) \tag{7'}$$

[1]) Siehe die vorstehende Mitteilung I.

wobei der Faktor $\frac{p_0}{H} = 10333 \left(\frac{\text{kg/m}^2}{\text{Atm.}}\right)$ zum Zwecke des Überganges zum praktischen Maßsysteme eingeführt ist.

Die auf Grund dieser Gleichung im Gebiet der Zustände von 150 bis 500° C und etwa von 1 bis 100 Atm. berechneten Werte des Joule-Effektes sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Es werden die dazugehörigen c_p-Werte des Heliums auf Grund der bekannten experimentellen Untersuchungen von Scheel und Heuse[1]) berechnet[2]), indem wir den üblichen Begriff *ideales Gas* ($c_v = \text{const}$) durch die hier unentbehrliche thermodynamisch abgeleitete allgemeinere Vorstellung über das sog. Clapeyronsche System[3]) ($c_v = f(t)$ und folglich $c_p = f_1(t)$) ersetzen.

Es ist die merkbare Divergenz $[\mu_u]_{p=0} = -\frac{10\,A\,a\,\psi}{c_v}$ bei $p = 0$ durch die gemachte Vereinfachung $p_\pi/p = 0$ verursacht[4]). Der Umstand, daß bei $p = 0 \left[\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t\right]_{p=0} = 0$ und $\left[\left(\frac{\delta t}{\delta v}\right)_U\right]_{p=0} = 0$ ist, demgegenüber $\left[\left(\frac{\delta t}{\delta p}\right)_U\right]_{p=0} \neq 0$ erscheinen kann, läßt sich als Folge des Zusammenhanges

$$\left(\frac{\delta t}{\delta v}\right)_U = \left(\frac{\delta t}{\delta p}\right)_U \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_U$$

mit Rücksicht auf $U_{p=0} = F(t)$ und

$$\left[\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_U\right]_{p=0} = \left[\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t\right]_{p=0} = -\left[\frac{p^2}{R\psi + \frac{11}{4} a t p \eta e^\eta}\right]_{p=0} = -\frac{p^2}{R\psi}$$

leicht erklären.

---

[1]) K. Scheel u. W. Heuse, Ann. d. Phys. **40**, 473, 1913 u. a. — [2]) Näheres über die Berechnung von c_p-, c_v-, α- und anderen Daten siehe spätere Mitteilung III. — [3]) Es ist auf Grund der Versuche von Scheel und Heuse zwischen — 180 und 18° C bei etwa 1 Atm. auf Grund der *linearen* Interpolation $c_p = 1{,}2302 + 0{,}000071\,\psi$ (cal/°C). Also erscheint c_p bei — 150° C, sowie auch bei — 180° C *kleiner* als der beim einatomigen „*idealen Gas*" theoretisch geforderte Wert $(c_p)_{id\,(einat)} = {}^5/_2\,A\,R = 1{,}240$ (cal/° C), was sich aber in direktem Widerspruch mit dem aus der Gleichung (6) erhaltenen, sowie auch experimentell bei Helium bestätigten Verhältnis $(\partial c_p/\partial p)_t < 0$ nur insofern befindet, als wir unter der Bedingung $p = 0$ einen Übergang zu dem *idealen Gas* mit $c_p = (c_p)_{\text{theoretisch}} = 1{,}240$ verstehen wollen. Schließlich ist auch bei $p = 0$ $c_{p=0} = f(t)$, d. h. keine nur beim *idealen Gas* theoretisch geforderte Konstante (vgl. dazu Witold Jacyna, Acta Phys. Pol. **2**, 419, 1934; auch folgende Mitteilung III). — [4]) Vgl. frühere Mitteilung I.

Tabelle 1. Die Werte des Joule-Effektes μ_u bei Helium auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung (6) bzw. (7).

p kg/m² \ t °C	− 150	− 100	− 50	0	100	300	500
10^4	0,0429	0,0319	0,0189	$+0{,}0065_5$	− 0,0113	− 0,0264	(− 0,0310)
10^5	0,0310	0,0143	+ 0,0022	$-0{,}0057_5$	− 0,0136	− 0,0203	($-0{,}0263_5$)
$5 \cdot 10^5$	0,0178	+ 0,0032	$-0{,}0046_5$	$-0{,}0086_5$	− 0,0130	− 0,0196	(− 0,0263)
10^6	+ 0,0122	$-0{,}0002_5$	− 0,0062	− 0,0091	− 0,0128	− 0,0195	(− 0,0263)

Die Fig. 1 und 2 lassen die von Roebuck und Osterberg[1]) gefundene Unabhängigkeit des Joule-Effektes vom Druck nur im Hochdruckgebiet, und zwar bei nicht zu niedrigen Temperaturen leicht erklären. Dies ist aus der Fig. 1 unmittelbar ersichtlich; wir haben in der Fig. 2 dazu noch den Umfang der Versuche der genannten Autoren mit Hilfe einer punktierten Linie R—R bezeichnet. Letztere liegt offenbar im Hochdruckgebiet und nähert sich dem druckneutralen Bezirk, wobei sich die sämtlichen Isobaren schneiden (etwa bei 130° C, Fig. 2)[2]). Man kann dies vielleicht als eine Zufälligkeit betrachten, oder aber vielmehr als eine Bestätigung der von Roebuck und Osterberg einerseits und von uns andererseits durchgeführten Berechnungen.

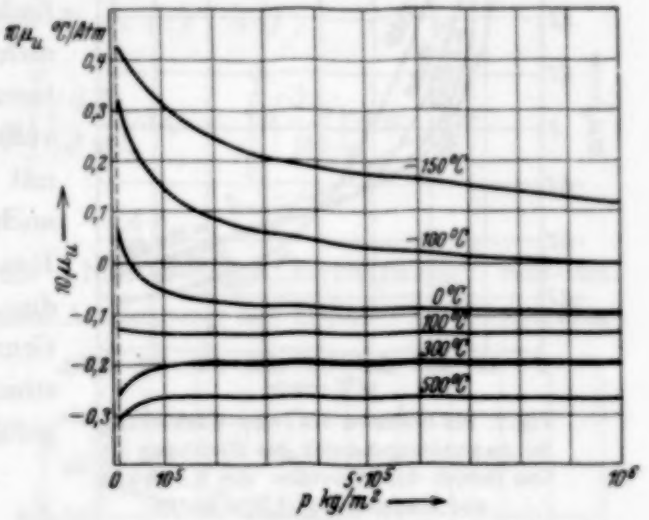


Fig. 1. Die Isothermen des Joule-Effektes (μ_u) im Anwendungsbereich der Gleichung (7).

Ferner weist die Tabelle 1, sowie auch deren graphische Darstellung (Fig. 1 und 2) ausdrücklich auf die Existenz einer Reihe von Inversionszuständen (Fig. 3) hin, wobei der Joule-Effekt den Nullwert annimmt, d. h.

$$\mu_u = 0 \qquad (8)$$

[1]) l. c.; auch Phys. Rev. **43**, 60, 1933. — [2]) Es ist der Verlauf der R—R-Linie oberhalb 200° C durchaus zweifelhaft, weil er von Roebuck und Osterberg unter der Voraussetzung, daß μ_J vom Druck nicht abhängt, berechnet ist. Ebenfalls ist auch die Gleichung (7′) für extreme Drucke ($p < 1$ Atm.) und Temperaturen ($t > 300°$ C) kaum brauchbar.

ist. Die negativen Werte des Joule-Effektes treten oberhalb der Inversionslinie auf (Fig. 3), notwendigerweise in dem Gebiet der Zustände, wo

$$1 - 11\left(1 + \frac{5}{4}\,\eta\,\frac{t}{\psi}\right)e^{\eta} > 0 \qquad (8^1)$$

ist, weil der Nenner auf der rechten Seite der Gleichung (7), wenigstens in deren Anwendungsbereich, stets positiv und die Konstante a negativ ist.

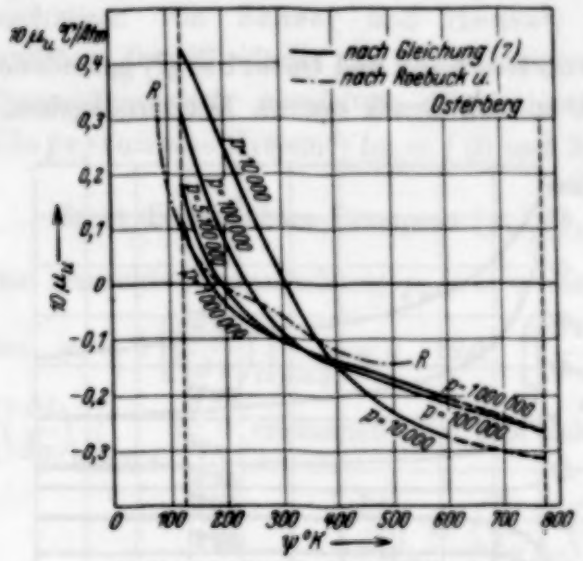


Fig. 2. Die Isobaren des Joule-Effektes (μ_u) im Anwendungsbereich der Gleichung (7). Das Gebiet der Versuche von Roebuck und Osterberg (Linie R–R).

Die negativen μ_u-Werte — auch wenn sie vom Standpunkte der van der Waalsschen Theorie unhaltbar erscheinen — finden im Hochdruckgebiet bei nicht zu niedrigen Temperaturen ($t > -73^0$ C) statt, in vollständiger Übereinstimmung mit unseren Ansichten, sowie auch mit den Berechnungen von Roebuck und Osterberg[1]), die auf anderem Wege, auf Grund der experimentell bestimmten μ_J-Daten, durchgeführt wurden.

Die Parameterwerte auf der μ_u-Inversionslinie (erster Ordnung) lassen sich auf Grund der Gleichung (8) berechnen. Man erhält nämlich aus (8) und (7) mit $\eta = b\sqrt[4]{p}\,\psi = -0{,}000685\sqrt[4]{p}\,\psi$ für Inversionszustände

$$e^{0{,}000\,685\sqrt[4]{p}\,\psi} + 0{,}00942\,t - 11 = 0 \qquad (9)$$

eine Gleichung, von welcher einige angenäherte Lösungssysteme in der Tabelle 2 gegeben sind.

Tabelle 2.

Joule-Effekt bei Helium. Die Inversionszustände erster Ordnung auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung (6) bzw. (9).

p kg/m²	(0)	(1)	10^4	$5 \cdot 10^4$	10^5	$5 \cdot 10^5$	10^6
ψ^0 abs.	(∞)	(1203)	307	255	242	189	173

[1]) l. c.; auch Phys. Rev. **43**, 60, 1933.

Die isothermische Änderung der inneren Energie des Heliums ist mit Hilfe des Differentialkoeffizienten

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t = A\left[\psi\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v - p\right] = c(\Gamma_v) + \Gamma_v$$

$$= \frac{A a p^2 \cdot \left\{1 - 11\left(1 + \frac{5}{4}\eta\frac{t}{\psi}\right)e^{\eta}\right\}}{R + \frac{11}{4} a p \frac{t}{\psi}\eta e^{\eta}} \simeq \frac{\mu_u c_v}{R\psi} p^2 \left(\frac{\text{cal}}{\text{m}^3}\right) \qquad (10)$$

bestimmbar. Dabei bezeichnen wir die isothermische Änderung der inneren Energie, welche infolge der Änderung der inneren Konstitution der Körper stattfindet,

$$c(\Gamma_v) + \Gamma_v = c(\Gamma) + \Gamma,$$

wobei

$$c(\Gamma) = A p_{t=0} \int_0^{\psi} \left(\frac{\partial \beta}{\partial \psi}\right)_v \mathrm{d}\psi = \int_0^{\psi} \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_t \mathrm{d}\psi$$

und

$$\Gamma = -A p_{\psi=0}$$

ist[1]) und $C(\Gamma_v)$ bzw. Γ_v die „Nah"- bzw. „Fernwirkung" bedeutet. Also muß bei der isothermischen Ausdehnung des Heliums im Temperaturgebiet, welches oberhalb der Inversionslinie liegt (Fig. 3 und Tabelle 2), im Gegensatz zu der van der Waalsschen Theorie eine *Verminderung* der inneren Energie auftreten. Dies läßt sich aus der Gleichung (10) mit Rücksicht auf (8[1]) ersehen.

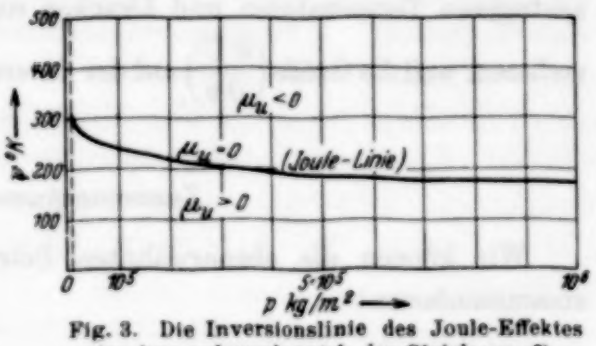


Fig. 3. Die Inversionslinie des Joule-Effektes im Anwendungsbereich der Gleichung (7).

Freilich ist das Zusammenfallen von $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t$- und μ_u-Nullwerten auf Grund der betrachteten vereinfachten Zustandsgleichung nur unter der Bedingung $p \neq 0$ notwendig. Offenbar ist die merkliche Divergenz zwischen den μ_J- bzw. $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t$- und μ_u-Werten auf der Nulldruckisobare $p = 0$ durch die vereinfachende unter dem von Null verschiedenen Druck geltende Voraussetzung $\left(\frac{p_\pi}{p}\right) = 0$ bedingt.

[1]) W. Jacyna, ZS. f. Phys. **30**, 376, 1924.

Tabelle 3. Der isothermische Volumenkoeffizient der inneren Energie $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t$ in (kcal/m³) gemäß der Gleichung (6) bzw. (10), berechnet mit Hilfe der Gleichung $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t \simeq 36{,}6\,\frac{p^2\,(\text{Atm.})}{\psi}\,(\mu_u)_{\text{Atm.}}$

p Atm. \ t^0 C	−150	−100	−50	0	100	300	500
0	0	0	0	0	0	0	0
1	0,0128	0,0068	0,0031	0,0009	− 0,0011	− 0,0017	− 0,0015
10	0,921	0,302	0,033	− 0,077	− $0{,}133_5$	− $0{,}129_5$	− 0,125
50	13,20	1,69	− 1,89	− 2,90	− 3,19	− 3,13	− 3,11
100	36,30	− 0,635	− 10,15	− 12,20	− 12,55	− 12,45	− 12,45

Die in der Tabelle 3 enthaltenen $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t$-Werte weisen darauf hin, daß für hinreichend hohe Drucke (10 Atm. $\leqq p \leqq$ 100 Atm.) und Temperaturen (300° abs. $\leqq \psi <$ 800° abs.) für die Größe $c\,(\Gamma_v)$ bzw. eine einfache Näherungsformel, nämlich

$$c\,(\Gamma_v) \simeq -0{,}00125\,p^2 \tag{11}$$

gilt, weil im Gaszustand $\Gamma_v \simeq 0$ ist. Freilich muß die Formel (11) bei niedrigeren Temperaturen und Drucken sogar ihre qualitative Bedeutung verlieren, weil die Größe $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t$ auf der Inversionslinie das Vorzeichen ändert.

Zusammenfassung.

Wir können die obenerwähnten Betrachtungen in folgender Weise zusammenfassen:

1. Praktisch bei grober Behandlungsweise konvergiert, wenigstens im normalen Temperaturbereich der Joule-Effekt $\mu_u = \left(\frac{\delta t}{\delta p}\right)_U$ des Heliums zu dem Werte Null.

2. Es gibt für He im Zustandsgebiet von − 150 bis 500° C und von 0 bis 100 kg/cm² bei jedem Druck eine Temperatur, bei der das Joule-Gesetz sich vollständig erfüllt. (Inversionslinie erster Ordnung, Joule-Linie bzw. Linie mit $\mu_u = 0$).

3. Bei nicht zu niedrigem Druck ($p >$ 15 Atm.) und Temperatur ($t >$ − 73° C) erscheint der Joule-Effekt des Heliums negativ und nimmt, der absoluten Größe nach, mit zunehmender Temperatur stets zu.

4. Im Gegensatz zu der van der Waalsschen Theorie ist auch die isothermische Änderung (spezifische) der inneren Energie $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t$ bei nicht zu niedrigen Temperaturen eine wesentlich negative Größe.

5. Ebenfalls findet die Druckabhängigkeit bei dem Joule-Effekt, wie beim Joule-Thomson-Effekt, besonders im Niederdruckgebiet bei nicht zu hohen Temperaturen statt.

6. Es scheint, daß der auf Grund der von Roebuck und Osterberg durchgeführten Berechnungen (unter Voraussetzung, daß der Joule-Thomson-Effekt μ_J vom Druck unabhängig ist) schon bei 200° C vermutete μ_u-Extremwert (μ_u-Minimum) — falls er überhaupt vorhanden ist — bei höherer Temperatur auftritt.

Leningrad, August 1934.

Experimentelles über den lichtelektrischen Effekt[1]).

Teil I: Reihenuntersuchung des äußeren lichtelektrischen Effektes an den Elementen des periodischen Systems.

Von **Rudolf Schulze** in Berlin.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 10. September 1934.)

Durch lichtelektrische Untersuchung der Elemente von sechs senkrechten und einer großen waagerechten Reihe des periodischen Systems unter vollständig gleichgearteten Begleitumständen gelang es, einen Parallelgang der langwelligen Grenze mit den aus den Seriengrenzen der freien Atome gewonnenen Ionisierungsarbeiten aufzufinden und für die Quantenausbeute festzustellen, daß sie in den Verwandtschaftsgruppen des periodischen System denselben Wert besitzt, von Gruppe zu Gruppe aber um mehrere Größenordnungen (10^{-1} bis 10^{-8}) verschieden ist. — Als Definition der langwelligen Grenze wurde gewählt: die Wellenlänge, die bei einer auffallenden Lichtenergie von 10 erg/sec einen Elektronenstrom von $1 \cdot 10^{-15}$ Amp. gerade nicht mehr erzeugt.

Einleitung. Die lichtelektrischen Untersuchungen der Isolatoren und Halbleiter können nach dem heutigen Stand der Wissenschaft im Gebiete der langen Wellen in ihren Grundzügen als nahezu abgeschlossen angesprochen werden. Im Gegensatz dazu steht der experimentelle Befund an den Leitern, für die bisher nur Einzeluntersuchungen vorliegen. Während an ihnen äußere Einflüsse, wie Gasgehalt, Dicke, Lagerung des zu untersuchenden Materials, Einfluß der Unterlagematerialien auf das lichtelektrisch wirksame Metall, schon weitgehend geklärt werden konnten, fehlen bisher eingehende Untersuchungen über die Art der lichtelektrischen Elektronenablösung vollständig.

Ein Analogieschluß von den lichtelektrischen Erscheinungen bei kürzeren Wellen zu denen bei längeren Wellen ist wegen des in diesem Spektralgebiet auftretenden komplizierten und vorläufig noch ungeklärten Einflusses der Kristallstruktur nicht möglich. Somit können nicht einmal Anhaltspunkte für ein Verständnis des lichtelektrischen Auslösungsvorganges in Leitern gegeben werden.

Eine Untersuchung des inneren lichtelektrischen Effektes, die ja wegen ihrer Abstrahierbarkeit von Nebenerscheinungen immer das klarste Bild erlangen läßt, stößt bei den Leitern wegen ihres geringen Ohmschen Wider-

[1]) Vorliegende Arbeit wurde im Institut für Strahlenforschung (Direktor Prof. W. Friedrich) als physikalische Grundlage zur Schaffung einer medizinisch-biologischen Lichtmeßmethode entwickelt. (Im Auszug vorgetragen zum Deutschen Physikertag in Bad Pyrmont, September 1934.)

standes auf große Schwierigkeiten [s. R. Schulze[1])]. Obgleich deshalb der Verfasser auch diesen Weg weiterhin durch Untersuchungen an dünnen frei schwebenden Metallfolien beschreitet, glaubte er doch, zunächst mit einer exakten Untersuchung der äußeren lichtelektrischen Erscheinungen schneller zum Ziele zu kommen.

Der brauchbarste Weg, den Einfluß spezifischer Materialeigenschaften auf den äußeren Effekt kennenzulernen, scheint in der Reihenuntersuchung einer sehr großen Zahl von Leitern zu liegen, deren sonstige physikalischen Eigenschaften bekannt sind. Eine Zusammenstellung der in der umfangreichen Literatur verstreuten Ergebnisse als Grundlage zu nehmen, erscheint aussichtslos, da sie sich einmal oft widersprechen und zum anderen eine kritische Würdigung der Versuche nicht gestatten.

Zieht man z. B. die langwellige Begrenzung des lichtelektrischen Ansprechens eines Metalles in die nähere Betrachtung, so erkennt man, daß eine nachträgliche Feststellung der Größe des Gasgehaltes der Metalle wie der Art des Unterlagematerials unmöglich erscheint. Der unterschiedliche Gasgehalt der Metalle bei den einzelnen Untersuchungen kann die Lage der langwelligen Grenze ebenso sehr weitgehend (50 mμ) verschieben, wie die Art des Unterlagematerials, das von den einzelnen Experimentatoren zur guten elektrischen Elektronennachlieferung unter das zu untersuchende Material in die Photozelle eingebracht wurde.

Außerdem kann nachträglich kaum noch festgestellt werden, inwieweit Fehlergebnisse, hervorgerufen durch Verwendung unzureichender optischer Apparaturen (einfache Monochromatoren mit Streulichtemission), vorliegen. Ein weiterer Grund für die geringe Vergleichbarkeit von Versuchsergebnissen verschiedener Herkunft liegt in der Unterschiedlichkeit der Meßapparaturen begründet. Die lichtelektrische Elektronenemission nimmt nach den längeren Wellen zu asymptotisch ab. Eine elektrische Meßapparatur mit höherer Stromempfindlichkeit wird deshalb die langwellige Grenze immer bei längeren Wellen (kleineren Strömen) ergeben als eine weniger empfindliche, da die langwellige Grenze nach ihrer Definition dort liegt, wo die Meßapparatur keinen Strom mehr mißt. Außerdem ist die Größe der auffallenden Lichtenergie meist nicht beachtet worden, was zur Folge hatte, daß Versuchsreihen selbst mit gleich empfindlicher Meßanordnung bei sehr lichtstarker Optik höhere Werte für die langwellige Grenze ergaben als bei lichtschwächerer. Eine nachträgliche Feststellung der angewandten Meßempfindlichkeit wie der Größe der Lichtenergien ist unmöglich. Aus

[1]) Rudolf Schulze, Phys. ZS. **34**, 381, 1933.

diesem Grunde wurde der Vorsatz gefaßt, möglichst viel Metalle unter vollständig gleichen Bedingungen zu untersuchen. Es erschien uns dazu zweckmäßig, die Prüfung der Metalle in Anlehnung an ihre Stellung im periodischen System durchzuführen, da in diesem die Eigenschaften der Elemente am besten erforscht und am besten vergleichbar sind. Außerdem ist im periodischen System der Gang dieser Eigenschaften genau bekannt.

Zielsetzung. Die Untersuchung sollte sich auf die Messung der langwelligen Grenze und die Bestimmung der Quantenausbeute beschränken. Aus der Lage der langwelligen Grenze in Abhängigkeit von anderen Materialkonstanten wird man auf die Art der Ablösung und die Herkunft der Elektronen schließen können. Ebenso wird die Art des Anstieges mit der Wellenlänge und die Größe der Quantenausbeute auf den Einfluß bis jetzt noch nicht in die Betrachtung gezogener Materialeigenschaften hinweisen.

Art der Meßmethode. Die Bestimmung der langwelligen Grenze des äußeren lichtelektrischen Effektes ist prinzipiell auf dreierlei Weise möglich. Einmal können die Höchstenergien der ausgelösten Elektronen im zentralen Felde bestimmt, mit ihnen die Einsteinsche Gerade gezeichnet und daraus die langwellige Grenze entnommen werden. Dabei muß die Kontaktpotentialdifferenz genau bekannt sein. Eine andere von Du Bridge[1]) angegebene Methode beruht auf der Aufnahme des Elektronenstromes bei einer bestimmten Wellenlänge und unter Veränderung der Temperatur. Die Berechnung der langwelligen Grenze geschieht auf Grund der Fowlerschen[2]) Theorie. Eine weitere Art der Grenzwellenlängenbestimmung beschränkt sich auf die Messung der austretenden Elektronenmenge pro eingestrahlter Energie und nennt die Wellenlänge die langwellige Grenze, an der gerade kein Elektronenstrom mehr meßbar ist. Die Größe der langwelligen Grenze für den absoluten Nullpunkt ist dann wiederum nach Fowlers[2]) ebenso nach Suhrmanns[3]) theoretischen Ansätzen leicht zu berechnen.

Hier wurde der letzte Weg gewählt, weil er der Verwendung des äußeren lichtelektrischen Effektes in der Praxis am nächsten kommt und fast unabhängig von auftretenden Kontaktpotentialen ist. Außerdem scheint er für so umfangreiche Versuche wie die vorliegenden der einfachste zu sein, da bei den seltenen und schwerschmelzenden Elementen des periodischen Systems eine besondere Formgebung (Kugel im zentralen Felde) auf Schwierigkeiten stoßen würde.

---

[1]) L. A. Du Bridge, Phys. Rev. **39**, 108, 1932. — [2]) R. H. Fowler, ebenda **38**, 45, 1931. — [3]) R. Suhrmann, ZS. f. Phys. **33**, 63, 1925; **54**, 99, 1929.

Definition der langwelligen Grenze. Das Aufsuchen der Wellenlänge, die gerade keinen lichtelektrischen Strom erzeugt, verlangt für vergleichende Messungen, bei denen die Ausbeute innerhalb von sieben Größenordnungen schwankt, eine schärfere Festlegung des Begriffes der langwelligen Grenze, besonders da es nach Ansicht Suhrmanns[1]) eine absolute Grenzwellenlänge nicht gibt. Es genügt nicht die Bestimmung eines kleinsten Stromes, der durch die Empfindlichkeit der Meßapparatur bedingt ist, sondern auch die zur Erzeugung dieses Stromes benutzte Lichtenergie muß genau definiert sein, weil sonst die Vergleichbarkeit der Messungen nicht gegeben ist[2]). In dieser Arbeit wurde, bestimmt durch die Empfindlichkeit der Apparaturen, als langwellige Grenze bezeichnet: *die Wellenlänge, die bei einer auffallenden Lichtenergie von* 10 *erg/sec einen Elektronenstrom von* $1 \cdot 10^{-15}$ *Amp. gerade nicht mehr erzeugt.*

Meßapparaturen. Die Art der Bestimmung der langwelligen Grenze fordert eine besonders linienreiche, lichtstarke und streulichtfreie optische Apparatur.

Der *Linienreichtum* konnte leicht durch Anwendung von Quarzquecksilber-, Quarzcadmium- und Gehlhoff-Bandlampen erlangt werden. Außer dem kontinuierlichen Spektrum der Gehlhoff-Lampe standen so die Linien: 229, 235, 240, 248, 254, 257, 265, 268, 276, 280, 288, 289, 297, 298, 302, 313, 324, 334, 365, 408, 436, 492, 546, 578, 613, 623 mμ zur Verfügung. Der Zusatz einer luftgekühlten Funkenstrecke (Zinkelektroden: 203, 206, 210, 214 mμ; Cadmiumelektroden: 214, 219, 226, 232, 257, 275 mμ) vermehrte die Linienzahl nach den kurzen Wellen zu.

Die besondere *Lichtstärke* ließ sich durch Wahl eines besonders großen Monochromators mit doppelter Zerlegung nach van Cittert erzielen. Fig. 1 gibt seinen Aufbau wieder, die Linsen- und Prismenhöhe betrug 8 cm, die Appertur 1 : 3,5, die Lichtenergie am hinteren Spalt (variierend mit der eingestellten Wellenlänge) 10 bis 500 erg/sec.

Die *Streulichtfreiheit* und die Reinheit in der Zerlegung, die durch den Aufbau des verwandten Doppelmonochromators garantiert ist, wurde durch Reihen von Spektrographenaufnahmen geprüft. Für die Bestimmung der Quantenausbeute erhielt die Apparatur ein Bolometer und eine auf dieses geeichte Photozelle. Ein rechtwinkliges schwenkbares Quarzprisma gestattete, ohne die Optik zu verändern, abwechselnd Bolometer, Eichphotozelle und zu untersuchende Substanz in den Lichtweg zu bringen (Fig. 1).

---

[1]) R. Suhrmann, Ann. d. Phys. **67**, 43, 1922. — [2]) Siehe S. 213.

Um die Lichtenergie zur Bestimmung der Quantenausbeute in erg/sec ausdrücken zu können, wurde das Bolometer an eine Hefnerkerzenapparatur angeschlossen.

Für die Messung des lichtelektrisch ausgelösten Elektronenstromes kam ein Fadenelektrometer nach Lutz-Edelmann mit zuschaltbaren quarzisolierten Kapazitäten (50 bis 1000 cm) und Hochohm-Widerständen (bis $0{,}8 \cdot 10^{-12}$ Ohm) nach Krüger in Anwendung.

Behandlung der Elemente. Vergleichbare Resultate sind erfahrungsgemäß nur bei Verwendung chemisch reiner und gasfreier Elemente zu

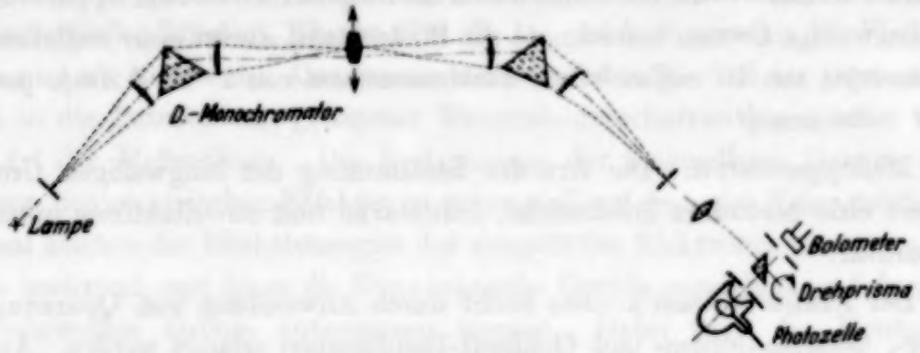


Fig. 1.

Doppelmonochromator nach van Cittert, der durch seine große Apertur (1 : 3,5) und seine Prismenhöhe (8 cm) für genügende Lichtstärke und durch seine doppelte Zerlegung für Streulichtfreiheit bürgte. Das Drehprisma gestattete, ohne die Optik zu verändern, abwechselnd Bolometer, Eichphotozelle und zu untersuchendes Element zu belichten.

erwarten. Die Forderung nach chemischer Reinheit konnte leicht durch Wahl einwandfreier Bezugsquellen erzielt werden. Die absolute Gasfreiheit, die wegen des bekannten Einflusses geringster Gasspuren auf die Lage der langwelligen Grenze gefordert werden mußte, ließ sich erst nach längerer Entwicklungsarbeit erreichen. Hier soll nur über die Ergebnisse berichtet werden. Da vom Zellkörper, in dem die Elemente zur Messung gebracht werden müssen, vor allem äußerste Sauberkeit zu fordern ist, soll dessen Aufbau zunächst beschrieben werden. Als Material wurde wegen seiner einfachen Verarbeitungsmöglichkeit Glas gewählt. Erfahrungen, die in der Glasbehandlung bei der Herstellung von Röntgenröhren, Verstärkerröhren und technischer Photozellen gemacht wurden, lehren, daß absolute Reinheit eines Glaszellkörpers nur durch Ausheizen (zur Entfernung von Gas- und Wasserresten) erlangt werden kann. Ein einwandfreies Ausheizen des gesamten Körpers, das bei mindestens 300° C zu geschehen hat, gelingt aber nur, wenn dieser aus einem Stück besteht. Zuführungen zu dem zu untersuchenden Metall wie zu dem Elektronenauffänger (Anode)

müssen, ebenso wie das Fenster zum Einlassen des Lichtes, fest mit der Zelle verblasen sein.

Das Glas als Zellenmaterial muß folgende Eigenschaften besitzen:

1. Gute glastechnische Verarbeitbarkeit, a) leichtes Einschmelzen von metallischen Durchführungen, b) leichtes Verblasen mit dem ultraviolettdurchlässigen Glasfenster.

2. Hohe elektrische Isolation zur elektrischen Isolierung von Element gegen Anode.

3. Hohe Temperaturbeständigkeit zur Ausheizung bei 300° C. Besonders darf das Glas dabei nichts ausschwitzen, was den lichtelektrischen Effekt des auflagernden Elementes beeinflussen könnte.

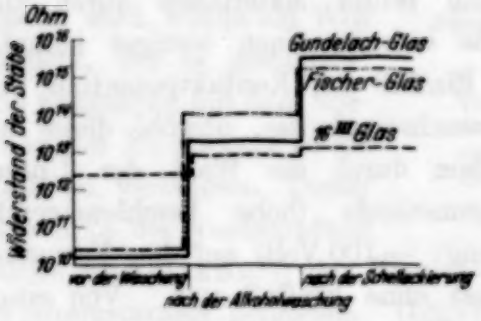


Fig. 2.

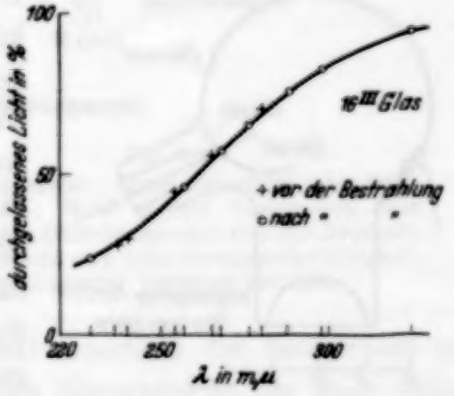


Fig. 3.

Fig. 2. Diese Kurven sollen ebenso wie die in Fig. 3 ein Beispiel für die eingehenden Glasuntersuchungen geben. Sie zeigen, daß das Gundelach-Glas hinsichtlich der el. Isolation für den Bau von Photozellen gut geeignet ist. Seine große chemische Beständigkeit und seine gute glastechnische Verarbeitbarkeit waren vorher geprüft worden.

Fig. 3. Beispiel für die Glasuntersuchungen. Das 16III-Glas von Schott und Gen. zeigt außer hoher Durchlässigkeit für ultraviolettes Licht auch größte Konstanz dieser Durchlässigkeit bei Lagerung und Bestrahlung. Über den Gang der Untersuchungen siehe: W. Friedrich und R. Schulze, Strahlentherapie 50, 369, 1934.

Als ein Glas, das die genannten Eigenschaften besitzt, wurde das Gundelach-Glas erkannt und kam bei allen Versuchen zur Anwendung. Einen Teil der Untersuchung erläutert Fig. 2.

Andere Bedingungen mußte das „Fenster"-Glas erfüllen. Es mußte besitzen:

1. Hohe Durchlässigkeit für ultraviolettes Licht, da die langwelligen Grenzen der Mehrzahl der Elemente unter 300 mμ, der Durchlässigkeitsgrenze des Gundelach-Glases, zu erwarten waren.

2. Konstanz dieser Durchlässigkeit a) bei langer Lagerung und b) bei starker Belichtung mit ultraviolettem Licht.

Auf Grund der dahingehenden Versuchsreihen (Fig. 3) scheint das 16^{III} Glas von Schott und Genossen (Ein-Streifen-Thermometerglas) diese Bedingungen zu erfüllen und, da es sich außerdem mit dem Gundelach-Glas des Zellkörpers außerordentlich gut verblasen läßt, wurde es auch bei unseren Versuchen verwendet. Als Fensterform kam die in Fig. 4 ersichtliche zur Anwendung. Diese Fig. 4 zeigt auch die Formgebung für die übrige Zelle. Durch den fast vollständigen metallischen Belag der Zellwände konnte jede störende Raumladung während der Messung vermieden werden.

Da die Elemente wegen ihrer weit über dem Glasschmelzpunkt liegenden Verdampfungstemperatur nicht auf dem Zellenmaterial geschmolzen werden konnten, war die Anode als Glühspirale (Wolfram) ausgebildet. Die Stromzuführung übernahmen im Vakuum geschmolzene Nickeldrähte. Die Beibehaltung beider Materialien durch alle Versuche sicherte einen weniger komplizierten Einfluß des Kontaktpotentials auf die Versuchsergebnisse, obwohl dieses an sich schon durch die Wahl der Untersuchungsmethode (hohe beschleunigende Spannung: — 100 Volt) auf den Versuchsgang fast ohne Einfluß war. Von einer leitenden Unterlage für die Elemente in der Zelle — z. B. Silber — wurde wegen des noch unbekannten Einflusses der Unterlagemetalle auf die Lage der langwelligen Grenze der aufgebrachten Stoffe abgesehen. Die Elemente wurden so dick aufgedampft, daß ihre Leitfähigkeit gesichert schien. Die Versuche bestätigten diese Annahme.

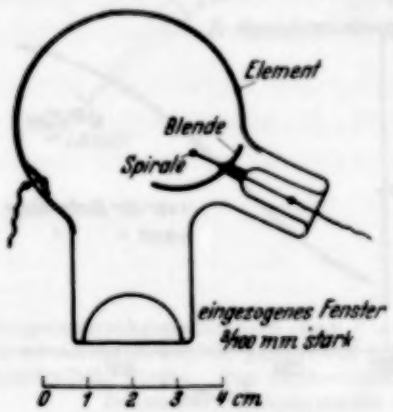


Fig. 4.
Form der Photozelle, wie sie bei allen Versuchen angewendet wurde.

Als weitere Forderung tritt eine außerordentlich sauber arbeitende Pumpanlage hinzu. Es wurde eine Vakuumapparatur entwickelt, für die folgende Gesichtspunkte maßgebend waren:

1. Ausschluß jedweden Hahnes zur Vermeidung von Fettdämpfen und zur Ermöglichung einer Ausheizung der Pumpapparatur selbst.

2. Hohe Pumpgeschwindigkeit.

Fig. 5 zeigt die Lösung dieser Aufgabe durch Wahl lediglich eines Quecksilberverschlusses und großer Rohrweiten (25 und 30 mm Durchmesser) zwischen dreistufiger Diffusionspumpe und Zellenrechen. Zum Ausheizen standen zwei elektrische Cekasdrahtöfen von 50 cm Höhe und 35 cm Durchmesser zur Verfügung, mit denen Temperaturen bis zu 800° C erreicht werden konnten.

Über die Behandlung der Elemente ist folgendes zu sagen: Die Entgasung kann nach den Erfahrungen der Metallforschung nur durch sehr starkes Erhitzen und Schmelzen der Elemente im Vakuum durchgeführt werden. Die Hauptgasabgabe beginnt dabei erst ungefähr 3° unter dem Schmelzpunkt einzusetzen. Die Untersuchung der Elemente konnte deshalb von vornherein nur dann erfolgreich sein, wenn sämtliche Elemente vor ihrer Untersuchung einmal im Hochvakuum geschmolzen worden waren. Da alle Elemente fast sofort nach Erreichen ihrer Schmelztemperatur in das Vakuum verdampfen und dadurch die spätere Rückgewinnung für die Untersuchung fast unmöglich gemacht wird, wurde ein Weg gesucht, der es gestattete, die Entgasung mit dem Vorgang des Einbringens in die Zelle zu verbinden. Dieser wurde in der Verdampfung [siehe Suhrmann[1])] der Elemente direkt innerhalb des Zellkörpers in Wolframspiralen gefunden. (Lagerung des Elementes in der Zelle siehe Fig. 4.) Eine Kathodenzerstäubung kam wegen der dabei notwendigen Anwesenheit von Gasen nicht in Frage. Für die hochschmelzenden Elemente wurden Wolframdrähte bis zu 0,6 mm Durchmesser bei 30 Amp. Heizstrom verwendet.

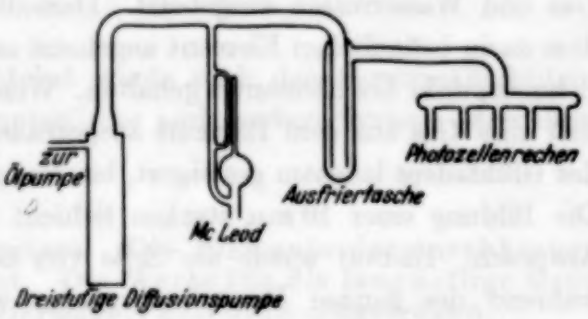


Fig. 5.
Vakuumapparatur; durch Ausschluß jeder Fettdampfquelle, Wahl großer Rohrweiten wie einer großen Diffusionspumpe war für Reinheit, Ausheizbarkeit und hohe Pumpgeschwindigkeit der Apparatur Vorsorge getragen.

Die dabei auftretenden Temperaturen betrugen maximal 2000°, lagen also weit unter der Verdampfungsgrenze des Wolframs.

Zur Klärung des Wesens des Gaseinflusses auf die Lage der langwelligen Grenze liegen Spezialuntersuchungen vor. Besonders sind die von Suhrmann[1]) und Du Bridge[2]) zu erwähnen. Beide Verfasser prüften den Gang der langwelligen Grenze mit der Entgasung, indem sie unter ganz besonderen Maßregeln die zu untersuchenden Metalle vorbehandelten und in die Untersuchungszelle einbrachten. Suhrmann erhielt dabei für völlig entgastes Silber als langwellige Grenze $\lambda_0 = 256\ \mathrm{m}\mu$, Du Bridge für Platin $\lambda_0 = 190\ \mathrm{m}\mu$.

---

[1]) R. Suhrmann u. A. Schallamach, ZS. f. Phys. **79**, 153, 1932. — [2]) A. L. Hughes-Du Bridge, Photoelectric Phenomena 1932.

Zur Prüfung, ob unsere Verdampfungstemperatur gasfreie Elemente lieferte, wurden zunächst laufend Cu, Ag und Au-Zellen, später auch Pt-Zellen hergestellt und auf ihre spektrale Verteilung des lichtelektrischen Effektes geprüft. Es entwickelte sich daraus folgender Herstellungsprozeß: Nach Anblasen des Zellkörpers an die Vakuumapparatur wurde diese bis $1 \cdot 10^{-6}$ mm Quecksilbersäule ausgepumpt (flüssige Luft an der Ausfrierfalle) und 4 Stunden unter Weiterpumpen bei 300° C zur Entfernung von Gas und Wasserresten ausgeheizt. Daraufhin wurde die Glühspirale mit dem darin befindlichen Element angeheizt und $^1/_2$ Stunde knapp unter dem Schmelzpunkt des Elementes gehalten. Wenn angenommen werden konnte, daß alles Gas aus dem Element ausgetrieben war, wurde die Temperatur des Glühfadens langsam gesteigert, bis eine geringe Verdampfung einsetzte. Die Bildung einer 10 mμ starken Schicht nahm nochmals $^1/_2$ Stunde in Anspruch. Hierauf wurde die Zelle von der Apparatur abgezogen. Der während des ganzen Herstellungsganges anhaltende Betrieb der hochleistungsfähigen Vakuumapparatur garantierte einen Entgasungszustand der Elemente in der Zelle, der den Suhrmannschen Werten gleichkam. Von jedem Element wurden in größeren Zeitabständen (1 Jahr) mehrere Zellen angefertigt und auf die Lage ihrer langwelligen Grenze geprüft. Es traten niemals Unterschiede auf. Besonders der letzte Befund war für die kritische Würdigung dieser Versuchsreihe wichtig. Er ließ uns erkennen, daß geringe Gasreste, wenn sie überhaupt noch in den Elementen zu finden waren, immer in gleichen Maße vorhanden gewesen sein müssen und so das Ziel, nämlich Auffinden eines Ganges der langwelligen Grenze wie der Quantenäquivalenz mit den sonstigen Eigenschaften der Elemente des periodischen Systems, nicht beeinträchtigen konnten.

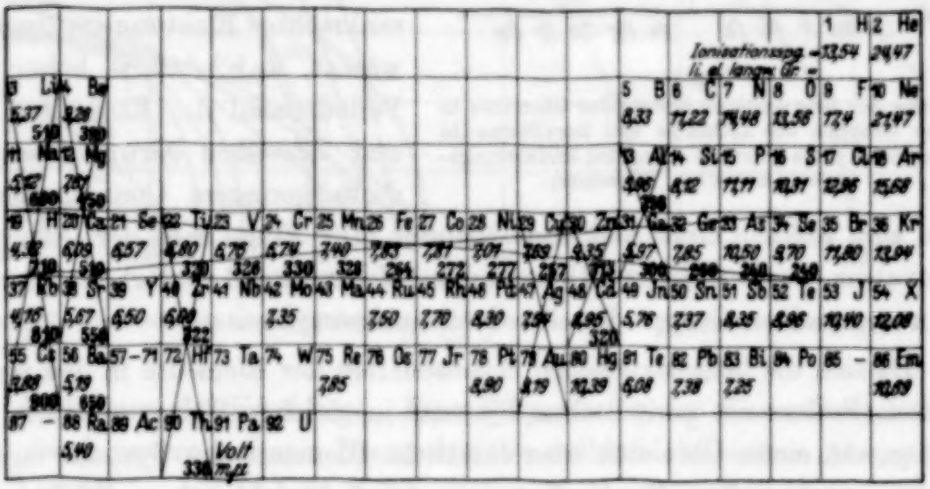
Die eventuelle Verschiebung der langwelligen Grenze durch doch noch vorhandene Gasreste und durch den eventuell vorhandenen Unterlagseinfluß des Glases mußte bei allen Fällen gleichmäßig in derselben Richtung liegen.

Untersuchung. Die Ausmessung der Photozellen geschah direkt nach der Fertigstellung, ein Vierteljahr und schließlich 1 Jahr nach dieser. Es gelang damit, Fehler auszusondern, denn es wurden nur die Werte von konstant gebliebenen Zellen als richtige Ergebnisse in die Endbetrachtung einbezogen. Die Bestimmung der langwelligen Grenze ging in der Weise vor sich, daß das Licht aus dem Monochromator zunächst zur Energiebestimmung auf die Eichphotozelle oder das Bolometer und dann auf die Untersuchungszelle geleitet wurde. Der lichtelektrische Elektronenstrom wurde in der Aufladungszeit der Elektrometerkapazität bestimmt.

Die Messung der Elektronenzahl pro auffallende Quantenzahl geschah zu gleicher Zeit in einer Absolutbestimmung der Stromstärke durch Spannungsmessung mit dem Elektrometer an einem bekannten einseitig geerdeten Hochohmwiderstand. Auf diese Weise wurde die spektrale Verteilung des lichtelektrischen Effektes in absoluten Werten erhalten (Coulomb/cal und Quantenäquivalenz in Abhängigkeit von der Wellenlänge des aufgestrahlten Lichtes). Die Untersuchung sämtlicher Elemente nahm 18 Monate in Anspruch.

Versuchsergebnisse. Zunächst wurde nach den Gesetzmäßigkeiten in den senkrechten Reihen (Gruppen) des periodischen Systems (durchkreuzt in Tabelle 1) gesucht.

Tabelle 1. Periodisches System. Die Elemente der durchkreuzten Reihen wurden untersucht. Die Werte für die langwellige Grenze und für die Ionisierungsarbeit sind eingetragen.



Als erste Reihe gelangte die der Alkalien Li, Na, K, Rb, Cs[1]) zur Bearbeitung. Fig. 6 gibt das Ergebnis wieder. Die langwellige Grenze der Alkalien wächst in senkrechter Richtung des Systems. (Li: 510 mμ; Na: 600 mμ; K: 710 mμ; Rb: 810 mμ; Cs: 900 mμ.) Die Quantenäquivalenz und damit auch die Ausbeute in Coulomb/cal besitzt für alle fünf Elemente Werte derselben Größenordnung (die Kurve für Kalium in Fig. 7).

Zur Klärung, ob dieses Verhalten eine allgemeine Gesetzmäßigkeit der Elemente darstellt, wurde anschließend die Berylliumreihe [Be, Mg, Ca,

[1]) Nach viermaliger Vordestillation in die Zelle eingedampft.

Sr, Ba[1])] untersucht. Das Ergebnis ist das gleiche: die langwellige Grenze wächst wie in der Alkalireihe mit wachsender Ordnungszahl vom Beryllium (390 mμ) über Magnesium (450 mμ), Calcium (510 mμ), Strontium (550 mμ) zum Barium (650 mμ) (Fig. 7). Ebenso liegt die Ausbeute (Coulomb/cal) wieder in der gleichen Größenordnung (s. Fig. 7). Dasselbe Ergebnis zeigt sich bei der Untersuchung weiterer senkrechter Reihen des periodischen Systems, wie der Aluminium- (Aluminium 298 mμ, Gallium 300 mμ), Titan- (Titan 313 mμ, Zirkonium 322 mμ, Thorium 336 mμ) und der Zinkreihe (Zink 313 mμ, Cadmium 320 mμ), wie es in Fig. 7 zu ersehen ist.

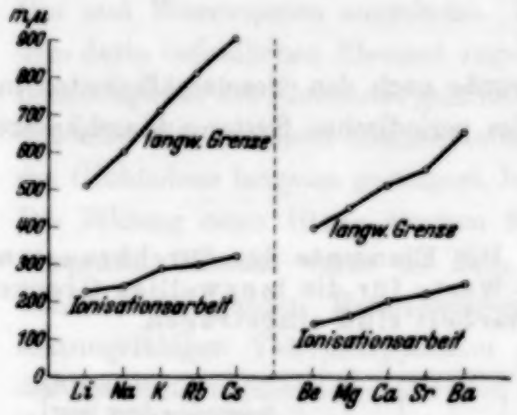


Fig. 6.
Gang der langwelligen Grenze der Elemente in den Gruppen des Lithiums und Berylliums (in Vergleich dazu gebracht: Gang der Ionisierungsarbeit derselben Elemente).

Die Frage nach dem Verhalten der langwelligen Grenze beantworteten die Versuche also in der Weise, daß die Grenze in senkrechter Richtung im System wächst, d. h. daß je höher die Periodenzahl des Elementes ein und derselben Gruppe lautet, desto geringere Quantenenergie wird zum Ablösen eines Elektrons benötigt. Die Frage nach der Quantenäquivalenz wurde durch die Untersuchung dahingehend geklärt, daß sie in ein und derselben Gruppe dieselbe Größenordnung besitzt.

Da sich die lichtelektrischen Eigenschaften der Elemente in den senkrechten Reihen des periodischen Systems in gleicher Weise verhalten, so war es, um einen Überblick über sämtliche Elemente des Systems zu gewinnen, noch notwendig, Äußerungen des lichtelektrischen Effektes in einer Horizontalreihe (Periode) des periodischen Systems zu studieren.

Diese Versuchsreihe erwies sich als wesentlich schwieriger. Zunächst stellte die hohe Verdampfungstemperatur ($\sim 2000^0$ C) einiger Elemente ein fast unüberwindliches Hindernis dar.

Schließlich wurde hinsichtlich der Schmelztemperatur und der Beschaffungsmöglichkeit der Elemente die Kalium-Kryptonreihe ausgewählt, also die Elemente: K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr. Die Meßergebnisse zeigen die Fig. 7 und 8.

---

[1]) Be, Mg, Ca, Sr wurden in der Glühspirale verdampft. Ba dagegen aus BaN_3 gewonnen und in die Zelle destilliert.

Der Gang der langwelligen Grenze (Fig. 8), wie der Quantenäquivalenz mit der Gruppenzahl erscheint auf den ersten Blick regellos zu sein, wie es ja auch erwartet werden mußte, da die Elemente der Periode Kalium —Krypton auf keinem chemischen oder physikalischen Gebiet irgendwelche Verwandtschaft zeigen. Auszunehmen davon sind die Elemente Fe, Co, Ni, die, wie bekannt, viele Vergleichspunkte chemischer wie physikalischer Natur besitzen. Dieses scheint sich auch in unserem Versuchsergebnis anzudeuten, denn ihre Werte liegen für die langwelligen Grenzen nahe beieinander und die für die Quantenäquivalenz in derselben Größenordnung.

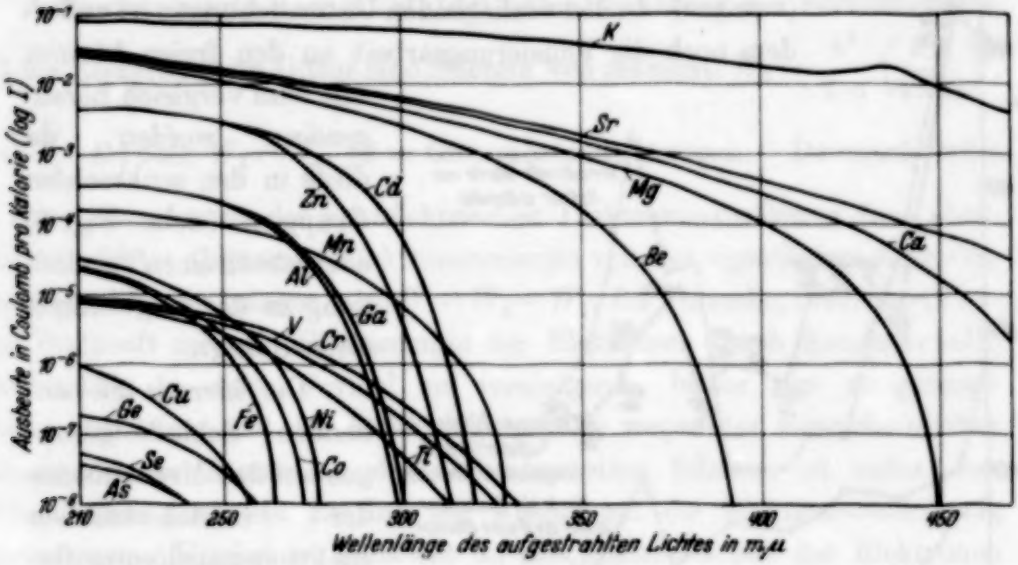


Fig. 7. Ausbeutekurven (log Coulomb/cal) der untersuchten Elemente in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Diskussion der Ergebnisse. Eine Besprechung der Versuchsergebnisse wird durch unsere geringen Kenntnisse der wellenmechanischen Absorption des Lichtes in der Materie sehr erschwert. Auch verleitet eine solche Besprechung zu leicht zur Aufstellung von Hypothesen ad hoc. Doch soll zum mindesten die Besprechung so weit geführt werden, wie es vor Beginn der Versuchsreihe vorgenommen worden war. Nämlich es soll versucht werden, den Gang der langwelligen Grenze wie den der Quantenäquivalenz in Beziehung zu anderen physikalischen oder chemischen Eigenschaften zu bringen, auch ohne daß sie zwingend in irgendeinem Zusammenhang zueinander stehen müssen.

Für die Betrachtung des Ganges der langwelligen Grenze liegen als experimentelle Befunde dieser Arbeit das Ansteigen der Grenze senkrecht im periodischen System von Element zu Element und der sprunghafte Gang der Grenze waagerecht im System von Element zu Element vor.

Die Stetigkeit des Anstieges der roten Grenze in den senkrechten Verwandtschaftsgruppen des Systems erscheint einleuchtend, wenn man in Betracht zieht, daß auch alle Elemente in den senkrechten Gruppen gleiche chemische wie physikalische Eigenschaften oder einen systematischen Gang derselben zeigen.

Der Anstieg von den leichten zu den schweren Elementen ist in der Literatur, in der dieser Tatbestand schon des öfteren besprochen wurde[1]), in Verbindung mit dem abfallenden Gitterabstand [(Gitterabstand)^3 ~ Atomvolumen] gebracht worden (s. unten). In den vorliegenden Untersuchungen ist außerdem noch die Ionisierungsarbeit an den freien Atomen mit zum Vergleich herangezogen worden, da diese in den senkrechten Gruppen (siehe Fig. 6) energetisch einen Parallelgang zu der langwelligen Grenze zeigt.

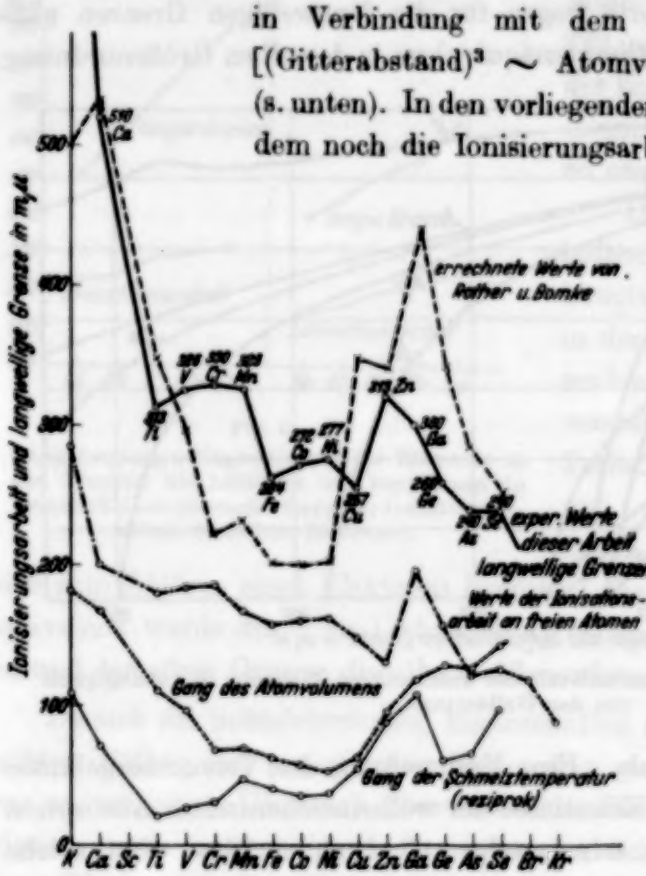


Fig. 8.

Gang der langwelligen Grenze von den Elementen der waagerechten Kalium-Krypton-Periode. Zum Vergleich dazu eingezeichnet: Gang der Ionisierungsarbeit, Gang des Atomvolumens ~ Gitterabstand, Gang der Schmelztemperatur, Gang der nach den empirischen Formeln von Rother u. Bomke berechneten langwelligen Grenze.

Die hieraus zu ziehenden Schlußfolgerungen auf den Mechanismus der lichtelektrischen Elektronenauslösung finden wir in der Besprechung des Ganges der langwelligen Grenze an den Elementen waagerecht im System, wie er in Fig. 8 wiedergegeben ist. Als Vergleichseigenschaften der Elemente sind hier wieder der Gitterabstand und die Ionisierungsarbeit herangezogen. Zunächst deshalb, weil die lichtelektrische Elektronenauslösung im Übergangsgebiet für die Absorption des

[1]) W. Schottky, ZS. f. Phys. **14**, 73, 1923; A. L. Hughes-Du Bridge, Photoelectric Phenomena, 1932; R. Fleischer u. H. Teichmann, Die lichtelektrische Zelle, 1932; B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen, 1928; H. Simon u. R. Suhrmann, Die lichtelektrische Zelle, 1932.

Lichtes zwischen Atomabsorption (Röntgengebiet) und Gitterabsorption (Ultrarot) vor sich geht, und daher ein Einfluß des Gitters wie der Atome auf den Effekt zu erwarten ist.

Der Gittereinfluß auf die elektrische Elektronenemission wurde von Schottky und anderen[1]) in der Form in Rechnung gesetzt, daß sie eine Bildkraft theoretisch ableiteten, gegen die das Elektron bei seinem Austritt anzulaufen hat. Diese Bildkraft (W_a) soll nach diesen Verfassern umgekehrt proportional dem Gitterabstand (oder dem Quadrat des Gitterabstandes (Fock)) anzusetzen sein.

Außerdem zeigte Sommerfeld[2]) unter Benutzung der Fermistatistik, daß die Elektronen im Gitter eine Energie von maximal $W_i = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3n}{4\pi G}\right)^{\frac{2}{3}}$, $\left(n = \frac{D}{A}\cdot L\right)$ oder $W_i \sim \frac{1}{d^2}$ (d = Gitterabstand) besitzen. Demnach wäre bei einer Berechnung der lichtelektrischen Elektronenauslösung diese ebenfalls vom Gitter abhängige Elektronenenergie von der eigentlichen Austrittsarbeit in Abzug zu bringen, also $W = W_a - W_i$. Da Versuche, die Schottkysche Bildkraft mit der Eigenenergie der Elektronen (nach Sommerfeld) zahlenmäßig in einer Formel zu vereinigen[3]), bisher nur zu geringer Übereinstimmung mit der Erfahrung (s. Bild) wegen der wahrscheinlichen Beteiligung der Atome an der Lichtabsorption führten, ist außer dem Gittereinfluß auch ein Einfluß der Atome auf die Elektronenauslösung anzunehmen. Hierbei ist zunächst an die Austrittsarbeit der Elektronen aus den freien Atomen (Ionisierungsarbeit) zu denken. Deshalb wurden die experimentell gefundenen Werte für die langwellige Grenze auch mit der Ionisierungsarbeit verglichen. In Fig. 8 sind neben dem Gang der langwelligen Grenze auch der Gang des reziproken Atomvolumens und der Gang der Ionisierungsarbeit aufgetragen.

Ein Vergleich der drei Kurvenzüge zeigt, daß die langwellige Grenze sehr stark parallel mit der Ionisierungsarbeit geht und ein Gang mit dem Atomvolumen bedeutend weniger zu erkennen ist. Aus diesem rein experimentellen Ergebnis kann man schließen, daß außer einem Gittereinfluß ein Atomeinfluß auf die austretenden Elektronen anzunehmen ist, in der

---

[1]) W. Schottky, ZS. f. Phys. **14**, 73, 1923; A. Sommerfeld, ebenda **47**, 1, 43, 1928; Naturwissensch. **22**, 49, 1934; J. Weigle, ZS. f. Phys. **40**, 599, 1926; G. Michel, ebenda **46**, 403, 1927; **46**, 453, 1928; N. Gapon, ebenda **44**, 535, 1927; I. Tamm u. D. Blochinzew, ebenda **77**, 774, 1932; W. Distler u. G. Moench, ebenda **84**, 271, 1933. — [2]) A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 1, 43, 1928; Naturwissensch. **22**, 49, 1934; Handb. d. Physik XXIV/2. — [3]) F. Rother u. H. Bomke, ZS. f. Phys. **86**, 231, 1933.

Form, daß die Bindung der Elektronen an die Atome im Gitter nicht vernachlässigt werden kann.

Viel interessanter scheint uns der Gang der Quantenausbeute im periodischen System zu sein. Die gemessenen Werte in Coulomb pro Kalorie für das auffallende Licht gestatten, ein absolutes zahlenmäßiges Errechnen der Quantenausbeute nur bis auf eine Konstante. [Die Quantenausbeute kann nur auf absorbiertes Licht bezogen werden[1]).] Trotzdem läßt unser Ergebnis 1. wegen der Gleichheit der Ausbeute innerhalb derselben Gruppe des periodischen Systems und 2. wegen der großen Unterschiede von Gruppe zu Gruppe auf einen Zusammenhang mit anderen spezifischen Eigenschaften der einzelnen Elementgruppen schließen und erwarten, daß die Ausbeute an Elektronen nicht eine Funktion der zufälligen Oberflächenbeschaffenheit ist. Als solche Materialkonstanten wären anzusprechen: Zahl der Valenzelektronen und Art des Gitterbaues, vielleicht auch die Raumgruppierung der Elektronen, also Eigenschaften, die bei den jeweiligen Elementen senkrecht im System fast gleicher Art und Größe sind und sich waagerecht im System (wie die Ausbeute) sprunghaft ändern. Ein zahlenmäßiger Zusammenhang zwischen den Materialkonstanten und der Quantenausbeute läßt sich noch nicht mit Sicherheit festlegen. Es liegt dies hauptsächlich in der Begrenzung der Experimente nach kurzen Wellen zu durch die Absorption der optischen Apparatur wie des Photozellenfensters begründet. Um ein eindeutiges Bild zu erlangen, muß die lichtelektrische Ausbeute bei allen untersuchten Elementen bis in das Gebiet der weichen Röntgenstrahlen verfolgt werden. Versuche in dieser Richtung sind in Vorbereitung. Durch Vereinigung einer Röntgenröhre mit einer Photozelle in einem gemeinsamen Glaskörper wird dieses gelingen[2]).

---

[1]) Die Konstante: Durch Reflexion nicht zur Wirkung gekommenes Licht: a) sehr klein, da die Zellform fast ein schwarzer Körper ist; b) bei allen Elementen fast von derselben Größe, da die Zelle immer dieselben Maße besaß und bei einem schwarzen Körper die Unterschiede im Reflexionsvermögen sich nichtaus wirken können. Die Konstante verschiebt die Kurven der Fig. 6, 7 und 8 nur um einen kleinen Bruchteil parallel zu höheren Werten. —
[2]) Außerdem wurde auf Vorschlag des Herrn Prof. Suhrmann nach der von ihm entwickelten Methode (Suhrmann, ZS. f. Phys. **33**, 63, 1925; **54**, 99, 1929) die lichtelektrische Mengenkonstante M und die langwellige Grenze λ_0 beim absoluten Nullpunkt $\left(i = M\,T^{3{,}75} \cdot e^{-\frac{h \cdot c}{\lambda_0 \cdot k \cdot T}}\right)$ berechnet. Die erhaltenen Kurven ergaben eine Bestätigung der Suhrmannschen Anschauungen. Die Mengenkonstanten zeigen bei den Elementen in den Verwandtschaftsgruppen des periodischen Systems Werte derselben Größenordnung und bei den Elementen waagerecht im System einen ebensolchen sprunghaften Gang von

Schluß. Als Ergebnis unserer Experimente an den Elementen des periodischen Systems kann festgestellt werden: Durch lichtelektrische Untersuchung der Elemente unter vollständig gleichgearteten Begleitumständen (Gasgehalt der Elemente, Unterlagematerial, optische Apparatur) gelang es, einen Parallelgang der langwelligen Grenze mit den aus den Seriengrenzen der freien Atome gewonnenen Ionisierungsarbeiten aufzufinden, und für die Quantenausbeute festzustellen, daß sie in den (Verwandtschafts-) Gruppen des periodischen Systems denselben Wert besitzt, waagerecht im System aber um mehrere Größenordnungen verschieden ist. Eine theoretische Deutung auf Grund unserer Anschauungen über den Lichtabsorptionsprozeß, die Elektronenleitfähigkeit und im Zusammenhang mit anderen spezifischen Eigenschaften der Elemente wurde vermieden.

Der angedeutete Parallelgang in der Ionisierungsarbeit wurde nur deshalb hervorgehoben, da er einen Anhaltspunkt bietet für spätere theoretische Zuordnungen, vielleicht auch zu anderen Eigenschaften der Elemente, die zufällig oder auch funktional einen gleichen Gang mit dem periodischen System zeigen. Die Bedeutung der Arbeit für die medizinische Forschung wurde an anderer Stelle dargelegt[1]).

Die Arbeit wurde im Institut für Strahlenforschung der Universität durchgeführt. Es ist mir ein Bedürfnis, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. W. Friedrich für seine stete Beratung und sein großes Verständnis für die Schwierigkeiten dieser Versuchsreihe meinen ergebensten Dank zu sagen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für ihre Unterstützung zu größtem Dank verpflichtet.

Berlin, Institut f. Strahlenforschung d. Universität, September 1934.

Element zu Element, wie die in Fig. 7 wiedergegebenen Werte für die Ausbeute. Die Werte für $\overline{\lambda}_0$ liegen bei allen Elementen 7 bis 12 mμ tiefer als die gemessenen, verschieben also die in dieser Arbeit erhaltene Kurve für die langwelligen Grenzen (Fig. 8) nur etwas parallel zu kleineren Werten. — Leider konnten die so erhaltenen Resultate nicht mehr in diese Arbeit aufgenommen werden, da der Druck schon zu weit vorgeschritten war.

[1]) W. Friedrich u. R. Schulze, Strahlentherapie **50**, 369, 1934.

Eine neue photometrische Methode in der optischen Spektralanalyse.

Von S. **Pina de Rubies** in Madrid.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 1. Oktober 1934.)

Die neue Methode besteht darin, daß man ein Spektrum von verschiedenen übereinanderliegenden Filmen erhält, die für ein bestimmtes λ in jedem Film erhaltene Schwärzung photometriert, die logarithmische Summe derselben bildet, und mit denselben die Kurve festlegt, die der Gesamtschwärzung entspricht. — Die Anwendung besagten Prinzips für die quantitative Analyse gestattet höchstwahrscheinlich ebensowohl die fundamentalen Linien der Elemente wie auch größere Mengen derselben zu benutzen.

Die quantitative Spektralanalyse beruht, wie hinreichend bekannt, auf der Messung der Schwärzungen S, welche von zwei Strahlungen erzeugt werden, die man vergleicht, und von denen die eine einer bekannten Menge des betreffenden Elementes entspricht. Nun kann man aber nur den Teil der S-Kurve gebrauchen, welche dem Verhältnis $\lg I_0/I$ entspricht, der praktisch eine Gerade ist und für die optische Analyse zwischen den Werten $S = 0{,}5$ bis $S = 2{,}5$ liegt. Der obere Teil der S-Kurve neigt aus Mangel an Silber in der Emulsion zu einer Horizontalen hin, und wenn die Energie der Strahlung groß genug ist, oder die Belichtungszeit wächst, geht dieser obere Teil der S-Kurve durch ein Maximum und strebt nach der Abszissenachse. Die Ursache dieses Vorgangs ist die sogenannte Solarisation der betreffenden Emulsion. Die Vergleichung, welche im proportionalen Teil der S-Kurve ausgeführt werden kann, ist daher auf kleine Veränderungen der Schwärzung beschränkt oder, was dasselbe ist, auf Strahlungen von in geringen Grenzen sich ändernden Mengen der betreffenden Elemente. Darin liegt der Grund dafür, daß man die Methode der quantitativen Spektralanalyse bisher hauptsächlich nur für schwache Konzentrationen eines Elementes angewendet hat. Wenn man durch entsprechende Verdünnung ein zu untersuchendes Element zwischen die vorerwähnten S-Grenzen bringt, so begeht man einen großen Fehler, wenn man bei der Bestimmung sich auf die unverdünnte Substanz bezieht.

Die Fundamentalstrahlungen der Elemente, besonders wenn man den elektrischen Bogen als Anregungsmittel benutzt, sind so stark, daß sie

praktisch die S-Grenzen überschreiten, wie dies schon der Fall ist bei einigen Elementen in Konzentrationen von $5 \cdot 10^{-4}$ g, wenn man 0,05 g Mischung im Bogen verdampft, wo die Schwärzung S schon in die Nähe oder sogar auf den horizontalen Teil der S-Kurve fällt.

Wie gesagt, das Unzureichende der photometrischen Methode rührt von der ungenügenden Menge empfindlicher Emulsion auf der photographischen Platte her, ein Fehler, der schwer zu vermeiden ist, da man noch für analytische Zwecke Platten benutzt, ganz wie am Anfang der Spektralverfahren. Da der Zweck unserer Untersuchung die Bestimmung von Elementen mittels ihrer Hauptlinien ist, und zwar an einem Muster, bei welchem wenigstens 0,05 g untersucht werden, kamen wir dazu, eine Methode auszuarbeiten, die darin besteht, verschiedene hintereinandergelegte Filme zur gleichen Zeit zu belichten, um mit *einer einzigen* Aufnahme unseren Zweck zu erreichen. Die ersten Versuche, die wir anstellten, bestanden darin, daß wir zwei aufeinanderliegende Stücke Kinofilm dem sichtbaren Hg-Spektrum im Spektrographen aussetzten. Das Hg-Spektrum wurde von einer mit Pyrex-Glas versehenen Hg-Dampf-Lampe, welche mit einer Spannung von 1000 Volt arbeitet, hervorgerufen.

Die Quarzkondensorlinse vor dem Spektrographenspalt ist sphärozylindrisch, und die Spaltöffnung betrug $^2/_{100}$ mm. Die Belichtungszeiten wechselten in Stufen von 1 bis 100 sec. Beide Filme wurden gleichzeitig entwickelt. Auf dem hinteren Film erscheinen fast alle stärkeren Strahlungen des sichtbaren Hg-Spektrums schon bei den ganz kleinen Belichtungszeiten, und einige Stufen waren so stark wie auf dem vorderen Film. Später machten wir Versuche mit drei, vier, fünf, sechs und sieben hintereinandergelegten Filmen. Diese letzten wurden beeinflußt, sobald man die Belichtungsdauer T groß genug machte. Um die Solarisation des ersten Films zu erlangen, ist eine Belichtungszeit von 30 Minuten nötig[1]).

Nachdem die Durchlässigkeit (Transparenz) der gewöhnlichen Filme für die sichtbaren Strahlungen bewiesen war[2]), gingen wir zur Photometrierung der verschiedenen Stufen der beiden zuerst gewonnenen Filme über, deren Intensität innerhalb der Grenzen der Proportionalität der

---

[1]) A. Smakula, ZS. f. Phys. **87**, 231, 1933. — [2]) An dem pan Kinofilm Eastman wurde beobachtet, daß, wenn die Intensität der untersuchten Hg $\lambda = 4358$ Å-Linie ungefähr 0,6 den Film überschreitet, dieser durchdrungen wird und die Schwärzung sich auf dem unmittelbar folgenden Film bemerkbar macht.

S-Kurve liegt. Fig. 1 gibt die Stellung jeder der einzelnen Stufen der beiden Filme wieder, welche der Linie Hg $\lambda = 4358$ Å entspricht, und zwar A die Stellung im ersten Film, B die im zweiten Film. Die logarithmische Summe der beiden Kurven ist durch die dritte Kurve G wiedergegeben. Um die Genauigkeit dieser Rechnung zu prüfen, nahmen wir das Photogramm der beiden genau aufeinanderliegenden Filme, wie sie in der Kassette des Spektrographen lagen; die sich daraus ergebende Kurve E fällt mit der theoretischen Kurve zusammen und bestätigt somit unsere Annahme [1]). Die Schwärzung S, welche im ersten Film gleich 1,46 war, erhöht sich auf 1,98. In den Versuchsanordnungen mit fünf Filmen bei einer Spaltweite von $^{20}/_{100}$ mm und Belichtungszeiten bis 30 Minuten gelangten wir bis $S = 8$ als Grenze des proportionalen Teils der S-Kurve, welche der Summe der Logarithmen der fünf Filme entspricht.

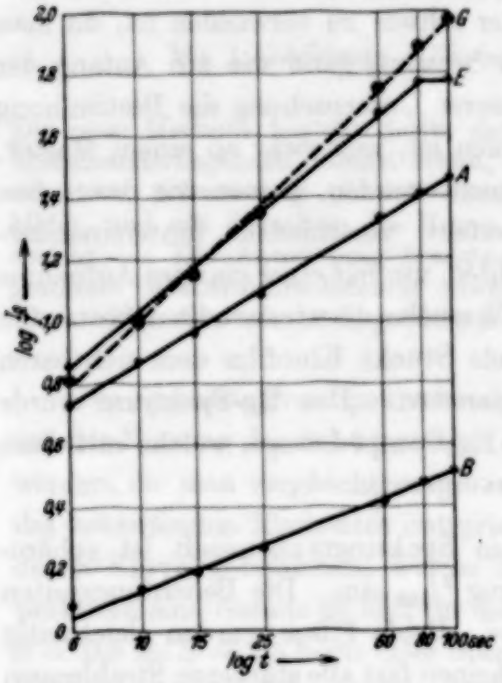


Fig. 1.

Eine rasche und annähernd quantitative Schätzung eines Elementes erhält man durch die Zahl der von einer bestimmten Linie seines Spektrums durchdrungenen Filme, wenn man ein anderes Element in bekannter Menge hinzufügt und mit dem in Frage kommenden Element vergleicht.

Wir untersuchen zur Zeit unter Mitarbeit von J. Doetsch die Anwendung der Methode zum quantitativen photometrischen Nachweis des Li und zwar bei Benutzung der Linie 6707 Å [2]).

---

[1]) Die Neigung der experimentellen Kurve am oberen Ende zur Horizontalen ist auf die Lichtarbeitsbedingungen des Photometers für diese Messungen zurückzuführen. — [2]) Um nachzuweisen, ob diese Methode auch im ultravioletten Gebiet Anwendung finden kann, haben wir beobachtet, daß sogar bis wenigstens 2000 Å Linien des Cu-Spektrums drei der Filme durchdringen. Erforderlich ist nur die Sensibilisierung des vorderen Films von der Grenze an, wo die Emulsion anfängt zu absorbieren.

Die bekannte Filtermethode zur Schwächung der Intensität einer Linie verlangt offenbar verschiedene Aufnahmen, wobei in jedem Falle die Absorption der Blenden wechseln muß. Mit dem logarithmischen Sektor sind, wenn die Strahlung sehr stark ist, die Schwärzungen auch zu stark; auch darf man nicht vergessen, daß, um eine exakte Analyse einer Substanz im Bogen zu erhalten, es *unbedingt notwendig ist, sie vollständig zu verdampfen*, was manchmal für 0,05 g Substanz eine halbe Stunde oder mehr in Anspruch nimmt, um nicht schwerflüchtige Elemente ganz zu verlieren.

Um nur mit einem Film zu arbeiten, versuchen wir jetzt, mit einer Stufenblende auszukommen, mit deren Hilfe man selbst zur Absorption der Fundamentallinien eines Elements in einer *einzigen* Aufnahme bei Verdampfung von sogar 0,5 g eines seiner Salze gelangt.

Madrid, Instituto Nacional de Fisica y Quimica. Juni 1934.

Mathematische Begründung und Entwicklung einer Wahrscheinlichkeitsrechnung mit finiten Kollektiven.

Von **Hans Blume** in Dortmund.

(Eingegangen am 14. Oktober 1934.)

In der „Vorbemerkung" wird die Problemstellung, aus welcher der bisher nicht durchgeführte Aufbau einer Wahrscheinlichkeitsrechnung finiter Kollektive entsteht, entwickelt. Dieser Aufbau setzt die Schaffung einer Definition für den Begriff des finiten Kollektivs und die Ableitung seiner mathematischen Eigenschaften voraus. Daher bringt § 1 diese Definition und die Operationen der Mischung und Teilung. In § 2 wird der für alles folgende grundlegende Satz, daß Klassen finiter Kollektive immer verbindbar sind, zunächst für den Sonderfall alternierender Kollektive bewiesen. Da die Verallgemeinerung dieses Resultats auf eine m-fache Verbindung beliebiger Kollektive ausführlichere Rechnungen erfordert, wird sie zum Schluß in den §§ 5 und 6 gebracht. Dieses Ergebnis wird im § 3 zunächst vorweggenommen und die Bedeutung des ersten Fundamentalsatzes für finite Kollektive gezeigt, während § 4 die neue Wahrscheinlichkeitsrechnung mit einer Lösung des Regellosigkeitsproblems bringt.

Einleitung. Wenn man sich der Aufgabe unterzieht, Wahrscheinlichkeitsvorgänge mathematisch zu behandeln, hat es den Anschein, man sähe sich folgendem Problem gegenüber: Das Ergebnis eines Einzelvorganges ist als vollkommen unberechenbar vorauszusetzen; will man jedoch auf eine Gesamtheit von Einzelergebnissen einen mathematischen Kalkül anwenden, muß man irgend etwas Bestimmtes, d. h. Gesetzmäßiges bei dieser Gesamtheit von Einzelergebnissen voraussetzen. v. Mises sucht in seiner Theorie dieses Problem dadurch zu lösen, daß er annimmt, bei einer endlichen Anzahl von Einzelergebnissen sei grundsätzlich alles möglich, bei gedachter unendlicher Fortführung der Einzelvorgänge jedoch solle eine bestimmte Aussage über die Folge der Einzelergebnisse möglich sein. Z. B. kann im Spiel mit einem Würfel für die Merkmalziffern 1 bis 6 bei endlicher Wurfzahl nach seiner Auffassung jede mögliche Häufigkeitsverteilung auftreten; denkt man sich aber das Spiel unendlich lange fortgesetzt, so soll jeder Merkmalziffer ein bestimmter Konvergenzwert zugehören. Man hat diese von v. Mises bei seiner Theorie zugrunde gelegte Voraussetzung geprüft und ist zu der unvermeidlichen Folgerung gekommen, daß die Annahme absoluter Willkür in jeder Folge endlich vieler Einzelergebnisse mit der Annahme der Konvergenz bei gedachter unendlicher Fortsetzung logisch nicht vereinbar ist[1]). Daraus ergibt sich, daß die Heranziehung des Infiniten über das ge-

[1]) Siehe insbesondere Feigel, „Erkenntnis" Bd. I, Jahrgang 1930. S. 249ff.

nannte Problem nicht hinweghilft. Wenn man diesen Sachverhalt annimmt und auch den Weg vermeiden will, den Reichenbach eingeschlagen hat, indem er zum Aufbau einer Wahrscheinlichkeitsrechnung eine neue Logik, die Wahrscheinlichkeitslogik, einführt, bleibt nichts anderes übrig, als die Ansicht aufzugeben, man könne die Annahme absoluter Willkür bei jedem Einzelergebnis mit der Annahme einer Gesetzmäßigkeit für eine Gesamtheit, die aus diesen Einzelergebnissen besteht, logisch vereinbaren. Dann stehen zwei Wege offen: Entweder behält man den infiniten Charakter, d. h. das Konvergenzprinzip bei, oder man legt finite Folgen zugrunde, wie die Praxis sie liefert. Die erstgenannte Möglichkeit ist von Dörge, Kamke und anderen aufgegriffen worden, die zweite ist bisher wohl mehrfach angeregt, aber nicht untersucht. Im folgenden legt der Verfasser nun einen Versuch vor, eine Wahrscheinlichkeitsrechnung finiter Kollektive aufzubauen. Die Aufgabe ist in zwei Schritten durchgeführt. Zunächst ist nachgewiesen, daß die von v. Mises in seiner Theorie für infinite Kollektive bewiesenen Grundoperationen und Fundamentalsätze sinngemäß gültig bleiben. Damit ist der Anwendungsbereich der v. Misesschen Theorie für die neue gesichert. Diese erste Teilaufgabe hat der Verfasser in seiner Dissertation durchgeführt[1]). Die vorliegende Arbeit zeigt darüber hinaus, daß die finiten Kollektive Eigenschaften besitzen, die über die der infiniten wesentlich hinausgehen. Einmal ergibt sich nämlich bei ihnen die wichtige Tatsache, daß Klassen finiter Kollektive *immer* verbindbar sind. Ferner finden die für die Theorie und Praxis jeder Wahrscheinlichkeitsrechnung grundlegenden Begriffe „Verbindbarkeit", „Unabhängigkeit", „Regellosigkeit" eine bisher vermißte einwandfreie Definition und Klärung. Weiter entstehen ungekannte Zusammenhänge über Verbindbarkeit und Regellosigkeit von Kollektiven, die auch das Gesetz der großen Zahlen neu beleuchten. Diese Eigenschaften finiter Kollektive ermutigen dazu, eine neue Wahrscheinlichkeitsrechnung aus ihnen aufzubauen. Diese ist zum Unterschied von den bisherigen einerseits rein mathematisch interpretierbar und an Erfahrungstatsachen grundsätzlich einwandfrei prüfbar und umfaßt andererseits den gesamten Anwendungsbereich der v. Misesschen Theorie.

Im folgenden bringt der erste Paragraph die Definition finiter Kollektivklassen und die Operationen der Mischung und Teilung. Im zweiten Paragraphen wird der Satz, daß Kollektivklassen immer verbindbar sind, zu-

[1]) Inaugural-Dissertation der Phil. u. Naturwiss. Fakultät der Universität zu Münster: „Zur axiomatischen Grundlegung der Wahrscheinlichkeitsrechnung." 1934.

nächst für den Fall alternierender Kollektive bewiesen. Die Verallgemeinerung dieses grundlegenden Satzes auf mehrfache Verbindungen beliebiger Kollektive erfordert einige umständliche Rechnungen. Dieser Beweis ist daher an den Schluß der Arbeit zurückgestellt und in den Paragraphen 5 und 6 durchgeführt. In den Paragraphen 3 und 4 wird seine Gültigkeit zunächst vorweg angenommen, seine Folgerungen für den ersten Fundamentalsatz besprochen und die neue Wahrscheinlichkeitsrechnung aufgebaut.

§ 1. Definition finiter Kollektive und die Anwendung der Mischungs- und Teilungsoperationen. $M(A, B, C, \ldots)$ sei eine Gesamtheit endlich vieler Merkmalelemente A, B, C, ..., und heiße ein Merkmalbereich. E_n sei eine beliebige Folge von n Merkmalelementen aus M. Ist dann n_A die Anzahl der in E_n vorkommenden Elemente mit dem Merkmal A, so heißt:

$$a_n = \frac{n_A}{n}$$

die relative Häufigkeit des Vorkommens des Merkmalelementes A in E_n. Dabei ist n immer eine endliche positive ganze Zahl, die natürlich beliebig groß gewählt werden kann. Jedem Merkmalelement aus M sei eine reelle positive Zahl v_A, $v_B \ldots$ zugeordnet. Alle diese zugeordneten Zahlen seien kleiner als 1 und ihre Summe gleich 1. Ihre Gesamtheit $T(v_A, v_B \ldots)$ heißt eine dem Merkmalbereich M zugeordnete Häufigkeitsverteilung. Sind ε_A, ε_B, ..., ε beliebig klein vorgegebene positive Zahlen, wobei $\varepsilon_A + \varepsilon_B + \cdots < \varepsilon$, so werden in Zukunft nur solche E_n ins Auge gefaßt, in denen die relative Häufigkeit irgendeines Merkmales aus M folgende Ungleichung erfüllt:

$$v_A - \varepsilon_A < a_n < v_A + \varepsilon_A,$$
$$v_B - \varepsilon_B < b_n < v_B + \varepsilon_B,$$
usw.

Ein solches E_n, das zu einem vorgeschriebenen M, T, ε gebildet wird, heißt ein Kollektiv zum Merkmalbereich M, der Verteilung T und der Häufigkeitsschwankung ε. Die Gesamtheit aller derartigen E_n zu festgewähltem M, T, ε bei variablem n heißt eine Kollektivklasse. Eine Kollektivklasse ist also gegeben, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

1. Ein Merkmalbereich M ist definiert.
2. Eine M zugeordnete Häufigkeitsverteilung T ist gegeben.
3. Eine ε-Ungleichung ist erfüllt.

Beispiel:

1. $M\,(A, B, C)$.
2. $T\,(v_A, v_B, v_C)$, wo $v_A + v_B + v_C = 1$.
3. $\varepsilon_A + \varepsilon_B + \varepsilon_C < \varepsilon$ ist beliebig klein vorgegeben und zwar gilt:

$$\left.\begin{aligned} v_A - \varepsilon_A < a_n < v_A + \varepsilon_A, \\ v_B - \varepsilon_B < b_n < v_B + \varepsilon_B, \\ v_C - \varepsilon_C < c_n < v_C + \varepsilon_C. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Auf diese so definierten Kollektive wenden wir die v. Misesschen Grundoperationen an. In diesem Paragraphen werden zunächst die Mischung und Teilung behandelt.

Mischung. Man sieht ohne weiteres ein, daß die Operation der Mischung anwendbar ist. Faßt man mehrere Merkmalelemente aus M zu einem neuen Merkmalelemente zusammen und ordnet in E_n alle entsprechenden Elemente diesem neuen Merkmalelement zu, so besitzt dieses als zugehörigen Verteilungswert die Summe derjenigen Verteilungswerte, aus denen es zusammengesetzt ist, d. h. M, T, ε-Ungleichung sind vorhanden.

Teilung. Die Operation der Teilung werde zunächst am Beispiel (1) durchgeführt. In dem zugehörigen E_n lasse man alle Elemente unbeachtet, die zum Merkmalelement C gehören. Ist die dann übrigbleibende Elementenfolge $E'_{n'}$ ein Kollektiv?

Es ist:

$$\frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{n_A/n}{n_A/n + n_B/n} = \frac{a_n}{a_n + b_n} = a'_{n'},$$

$$\frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{n_B/n}{n_A/n + n_B/n} = \frac{b_n}{a_n + b_n} = b'_{n'}.$$

Für die neuen relativen Häufigkeiten $a'_{n'}$ und $b'_{n'}$ gilt bei jedem E_n zum Beispieltyp (1):

$$\frac{v_A - \varepsilon}{(v_A + v_B) + \varepsilon} < a'_{n'} < \frac{v_A + \varepsilon}{(v_A + v_B) - \varepsilon},$$

$$\frac{v_B - \varepsilon}{(v_A + v_B) + \varepsilon} < b'_{n'} < \frac{v_B + \varepsilon}{(v_A + v_B) - \varepsilon}.$$

Wird also ein ε' als Schwankung der relativen Häufigkeiten der Verteilung:

$$T'\left(\frac{v_A}{v_A + v_B}, \frac{v_B}{v_A + v_B}\right)$$

vorgeschrieben, so läßt sich in dem Ausgangskollektiv ε so klein wählen, daß in jedem durch die Teilung entstandenen Kollektiv eine ε'-Ungleichung

erfüllt ist. Man sieht ohne weiteres ein, daß allgemein bei der Teilungsoperation folgendes gilt:

Streicht man in M eine Anzahl Merkmalelemente fort und in allen zugehörigen E_n die Elemente, die zu den in M gestrichenen Merkmalen gehören, so erhält man eine neue Kollektivklasse. Ihr Merkmalbereich M' ist die Gesamtheit der in M stehengebliebenen Merkmalelemente. Der Häufigkeitsverteilungswert für ein beliebiges Merkmal in M' ist gleich einem Quotienten, in dessen Zähler der ursprüngliche Verteilungswert des betreffenden Merkmalelementes aus M und in dessen Nenner die Summe aller Verteilungswerte steht, deren Merkmalelemente in M verblieben sind. Ist ε' als Schwankung der Häufigkeitsverteilung T' beliebig klein vorgegeben, so kann man ε im Ausgangskollektiv derart wählen, daß eine ε'-Ungleichung für alle durch die Teilung entstandenen Kollektive E'_n, erfüllt ist. Also ist die Teilungsoperation sinnvoll.

§ 2. Verbindung zweier alternierenden Kollektivklassen. Das Problem der Verbindungsoperation soll zunächst am einfachsten Beispiele zweier alternierender Kollektive geklärt und das Ergebnis dann auf beliebige Kollektive verallgemeinert werden. Zu dem Zwecke seien die beiden folgenden Kollektivklassen gegeben:

$$\left.\begin{array}{l} M(A,B);\quad T(v_A,v_B);\quad \varepsilon_A+\varepsilon_B<\varepsilon;\\ \qquad v_A-\varepsilon_A<a_n<v_A+\varepsilon_A,\\ \qquad v_B-\varepsilon_B<b_n<v_B+\varepsilon_B;\\ M'(A',B');\quad T(v_{A'},v_{B'});\quad \varepsilon_{A'}+\varepsilon_{B'}<\varepsilon';\\ \qquad v_{A'}-\varepsilon_{A'}<a'_n<v_{A'}+\varepsilon_{A'},\\ \qquad v_{B'}-\varepsilon_{B'}<b'_n<v_{B'}+\varepsilon_{B'}. \end{array}\right\} \tag{2}$$

$E_n = e_1, e_2, e_3, \ldots e_n$ und $E'_n = e'_1, e'_2, \ldots e'_n$ seien Kollektive je einer Klasse mit den *genauen* relativen Häufigkeiten: a_n, b_n, a'_n, b'_n und gleicher Elementenzahl n. Um die Verbindungsoperation durchzuführen, faßt man zwei gleich numerierte Elemente aus E_n und E'_n zu einem neuen zusammen:

$$E_n \cdot E'_n = e_1 e'_1,\ e_2 e'_2,\ \ldots\ e_n e'_n.$$

Zu jeder so gebildeten Elementenfolge gehört der Merkmalbereich: $M \cdot M'$ $(AA',\ AB',\ BA',\ BB')$. Für die Häufigkeiten gelten folgende Gleichungen:

$$\left.\begin{array}{rl} n_{AA'}+n_{AB'}+n_{BA'}+n_{BB'} &= n,\\ n_{AA'}+n_{AB'} &= n_A,\\ n_{AA'}+n_{BA'} &= n_{A'}. \end{array}\right\} \tag{2a}$$

Da n, n_A, $n_{A'}$ vorgegeben sind, so werden durch Verfügung über eine Größe der neuen relativen Häufigkeiten alle übrigen mitbestimmt. Wenn auch die Ungleichungen (2) für E_n und E'_n gelten, so können bei der Verbindung $E_n \cdot E'_n$ Häufigkeitsverteilungen erscheinen, die in ihren Einzelwerten stark voneinander abweichen. Es erhebt sich zunächst die Frage: Welche verschiedenen Häufigkeitsverteilungen können überhaupt auftreten? Um dies zu entscheiden, denke man sich von E'_n alle verschiedenen Permutationen gebildet und jede genau einmal mit dem gleichen Kollektiv E_n zur Verbindung gebracht, so daß $\binom{n}{n_{A'}}$ Verbindungen entstehen. Man berechnet leicht, in wievielen von ihnen x A'-Elemente unter den n_A A-Elementen stehen, wobei ohne Einschränkung der Allgemeinheit $x = 0, 1, 2, \ldots n_{A'} \leqq n_A$ genommen sei. Diese Anzahl beträgt:

$$\binom{n_A}{x} \cdot \binom{n - n_A}{n_{A'} - x} = \binom{n \cdot a_n}{x} \cdot \binom{n\,(1 - a_n)}{n \cdot a'_n - x}. \tag{3}$$

Faßt man (3) bei festen Werten für n, n_A und $n_{A'}$ als Funktion von x auf und stellt durch Quotientenbildung das Maximum fest, so ergibt sich:

$$n\,a_n\,a'_n - 1 < x_{\max} < n\,a_n\,a'_n + 2.$$

Diese Beziehung legt es nahe, zu fragen, welcher Bruchteil von allen erhaltenen $E_n \cdot E'_n$ für das Merkmal AA' eine solche relative Häufigkeit besitzt, die von dem Wert $a_n \cdot a'_n$ um höchstens ε' abweicht. Um dieses zu entscheiden, schätzen wir folgenden Ausdruck ab:

$$z = \frac{\binom{p\,m}{\alpha\,p\,q\,m} \cdot \binom{m\,(1-p)}{q\,m\,(1-\alpha\,p)}}{\binom{m}{q\,m}}. \tag{4}$$

Dabei werden für p, q, α reelle positive feste Werte angenommen, während m gegen Unendlich wachsen soll. Man erhält z aus (3), wenn man $a_n = p$, $a'_n = q$, $\alpha\,p\,q\,m = x$ und $m = n$ setzt. Zieht man zur Durchführung der Abschätzung die Stirlingsche Formel heran:

$$m! = m^m \cdot e^{-m} \cdot \sqrt{2\,\pi\,m},$$

kürzt und setzt:

$$\alpha = 1 + \frac{\lambda}{\sqrt{m}},$$

logarithmiert und vernachlässigt die positiven ganzzahligen Potenzen von $\lambda/\sqrt{m}$, so erhält man schließlich:

$$z \sim \sqrt{\frac{1}{2\,\pi\,m\,p\,q\,(1-p)\,(1-q)}} \cdot e^{-\frac{p\,q}{(1-p)\,(1-q)} \cdot \frac{\lambda^2}{2}}, \tag{5 a}$$

d. h. $z \cdot \sqrt{m} \to$ Konstante, wo diese Konstante die noch zu bestimmende Größe λ enthält. Ihre Bedeutung ergibt sich durch die Abschätzung der Summe aller z-Werte bei großem festem m und kleinen $\lambda/\sqrt{m}$ Werten zwischen:

$$1 - \varepsilon' \leqq \alpha \leqq 1 + \varepsilon'.$$

Um diese Summe abzuschätzen, integriert man bei festem m, p, q über:

$$z \cdot d(\alpha\, p\, q\, m) = z \cdot p\, q \sqrt{m}\, d\lambda$$

in den für α gegebenen Grenzen, woraus für λ folgt:

$$-\varepsilon' \sqrt{m} \leqq \lambda \leqq +\varepsilon' \sqrt{m} \quad \text{und} \quad \lambda' = \varepsilon' \sqrt{m}.$$

Man erhält dann:

$$\sqrt{\frac{p\,q}{2\pi(1-p)(1-q)}} \int_{-\lambda'}^{+\lambda'} e^{-\frac{p\,q}{(1-p)(1-q)} \cdot \frac{\lambda^2}{2}}\, d\lambda. \tag{5b}$$

Dieses Integral geht durch einfache Substitution in das Gaußsche Integral (5c) über:

$$\sqrt{\frac{1}{\pi}} \int_{-y'}^{+y'} e^{-y^2}\, \mathrm{d}\, y, \tag{5c}$$

wo

$$y' = \lambda' \sqrt{\frac{(1-p)(1-q)}{2\,p\,q}}. \tag{5d}$$

Das Integral (5c) nimmt für $y' = \infty$ bekanntlich den Wert 1 an. Aus diesem Ergebnis folgt, wenn man bedenkt, daß nach Einsetzen von $p = a_n$, $q = a_n'$, $m = n$ das Produkt $a_n \cdot a_n'$ die relative Häufigkeit des Merkmals $A\,A'$ bedeutet:

Die Menge aller derjenigen Verbindungen $E_n \cdot E_n'$, in denen die relative Häufigkeit des Vorkommens des Merkmalelementes $A\,A'$ um weniger als ε' von dem Produkt $a_n \cdot a_n'$ abweicht, ist asymptotisch für große n und kleine $\lambda/\sqrt{n}$ gleich einem Bruchteil $1 - \vartheta$ von der Gesamtmenge aller möglichen auftretenden Verbindungen $E_n \cdot E_n'$. Dabei können ε' und ϑ als beliebig kleine positive Zahlen vorgegeben werden. Mit Hilfe von (5c) ergibt sich aus ϑ die Größe y', aus der man unter Benutzung von (5d) λ' erhält. Eine untere Schranke der zugehörigen Werte von n ergibt sich aus: $\lambda'/\sqrt{n} = \varepsilon'$. *Wenn man also n genügend groß wählt, wird beinahe die Gesamtheit aller möglichen Verbindungen eine relative Häufigkeit des Merkmals $A\,A'$ besitzen, die beliebig wenig von dem Produkt $a_n \cdot a_n'$ abweicht.*

Nach den Gleichungen (2a) gelten für die relativen Häufigkeiten der übrigen Merkmale, wenn das Merkmal $A\,A'$ die relative Häufigkeit $\alpha \cdot a_n \cdot a'_n$ besitzt:

$$\frac{n_{A\,A'}}{n} = \alpha \cdot a_n \cdot a'_n,$$

$$\frac{n_{A\,B'}}{n} = a_n (1 - \alpha\, b_n),$$

$$\frac{n_{B\,A'}}{n} = b_n (1 - \alpha\, a_n),$$

$$\frac{n_{B\,B'}}{n} = 1 - a_n - b_n + \alpha\, a_n \cdot b_n.$$

Mithin wird für $\alpha = 1 + \frac{\lambda}{\sqrt{n}}$ und $\frac{\lambda}{\sqrt{n}} < \varepsilon'$, da $a_n < 1$ und $b_n < 1$,

$$\left.\begin{aligned} a_n a'_n - \varepsilon' < \frac{n_{A\,A'}}{n} < a_n a'_n + \varepsilon', \\ a_n b'_n - \varepsilon' < \frac{n_{B'\,A}}{n} < a_n b'_n + \varepsilon', \\ b_n a'_n - \varepsilon' < \frac{n_{B\,A'}}{n} < b_n a'_n + \varepsilon', \\ b_n b'_n - \varepsilon' < \frac{n_{B\,B'}}{n} < b_n b'_n + \varepsilon'. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Dabei ist nach Voraussetzung:

$$(a_n + b_n)(a'_n + b'_n) = a_n a'_n + a_n b'_n + b_n a'_n + b_n b'_n = 1.$$

Wenn also für die relative Häufigkeit des Merkmals $A\,A'$ die erste Ungleichung in (6) erfüllt ist, so weichen die übrigen relativen Häufigkeiten höchstens um ε' von dem Wert ab, den man durch Multiplikation der den Merkmalen zugehörigen relativen Häufigkeiten erhält.

Dieses Resultat, das für die *genauen* relativen Häufigkeiten a_n und a'_n erhalten ist, läßt sich auf die Verteilungswerte v_A bzw. $v_{A'}$ ausdehnen. Zuvor führen wir folgende Definition ein:

Unter der Verbindungskollektivklasse der durch (2) definierten Kollektivklassen versteht man die Kollektivklasse, welche durch folgende Formeln gegeben ist:

$$\left.\begin{aligned} &M''(A\,A';\ A\,B';\ B\,A';\ B\,B'), \qquad T''(v_{A\,A'};\ v_{A\,B'};\ v_{B\,A'};\ v_{B\,B'}); \\ &v_{A\,A'} = v_A \cdot v_{A'};\ v_{A\,B'} = v_A \cdot v_{B'};\ v_{B\,A'} = v_B \cdot v_{A'};\ v_{B\,B'} = v_B \cdot v_{B'}; \\ &v_{A\,A'} - \eta_1 < \frac{n_{A\,A'}}{n} < v_{A\,A'} + \eta_1, \\ &\text{usw.} \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Hier ist η_1 beliebig klein vorgegeben. Man erhält die neue Kollektivklasse aus den gegebenen Kollektivklassen, indem man die Merkmalbereiche der gegebenen Kollektivklassen und deren Häufigkeitsverteilungen je kombinatorisch multipliziert und dem so erhaltenen neuen Merkmalprodukt das entsprechende Produkt der relativen Häufigkeiten zuordnet.

Nun gilt folgender Satz:

Verbindet man je einmal ein beliebiges Kollektiv E_n aus einer Kollektivklasse mit den sämtlichen verschiedenen Permutationen eines Kollektivs E'_n aus einer zweiten Kollektivklasse, so gehört fast die Gesamtheit der so entstehenden Verbindungen zu der oben definierten Verbindungsklasse, wenn nur n genügend groß genommen ist. D. h. genauer: Die Zahl der nicht zur Verbindungsklasse gehörenden Verbindungen wird im Verhältnis zur Gesamtheit aller zu ihr gehörenden beliebig klein, wenn nur n hinreichend groß ist.

Um dies einzusehen, hat man zu bedenken, daß:

$$(v_A \pm \varepsilon)(v_{A'} \pm \varepsilon) \lesseqgtr v_A \cdot v_{A'} \pm 3\varepsilon.$$

Mithin ist unter Berücksichtigung von (2), (6) und (7):

$$v_A \cdot v_{A'} - 3\varepsilon - \varepsilon' < \frac{n_{A\,A'}}{n} < v_A \cdot v_{A'} + 3\varepsilon + \varepsilon'.$$

Wählt man in den Ausgangskollektiven $3\varepsilon + \varepsilon' < \eta_1$, so lassen sich die Größen ϑ und η_1 beliebig klein vorgeben. Aus ϑ berechnet sich nach (5c) bzw. (5d) unter Berücksichtigung von ε' eine obere Schranke für λ' und danach eine untere Schranke für n, weil:

$$\lambda' < y' \cdot \frac{1}{\sqrt{v_B \cdot v_{B'} - \eta_1}} \quad \text{und} \quad \varepsilon' > \frac{\lambda'}{\sqrt{n}}.$$

Dieses Resultat besagt, daß man in der Abschätzungsformel (5b) statt der *genauen* relativen Häufigkeiten die Häufigkeitsverteilungswerte v_A, v_B, $v_{A'}$, $v_{B'}$ einsetzen kann, ohne das Resultat wesentlich zu ändern. Damit ist aber folgender wichtiger Satz zunächst für Alternativklassen bewiesen: *Verbindet man die Gesamtheit der Kollektive einer Kollektivklasse K mit sämtlichen Kollektiven einer zweiten Kollektivklasse K', indem man alle Kollektive E_n mit allen E'_n je einmal bei festem n verbindet und n immer größer wählt, so gehört fast die Gesamtheit aller entstehenden Verbindungen zu der zugehörigen Verbindungskollektivklasse.*

Dies drücken wir kürzer aus, indem wir sagen:

Zwei Kollektivklassen finiter Kollektive sind immer quasiverbindbar.

Der allgemeine Beweis einer mehrfachen Verbindbarkeit beliebiger Kollektive erfordert, wie eingangs erwähnt, einige ausführlichere Rechnungen,

die am Schluß der Arbeit in den §§ 5 und 6 durchgeführt werden. Hier nehmen wir das Ergebnis des Beweises zunächst vorweg. Es lautet: *Eine Anzahl von m beliebigen Kollektivklassen ist immer quasiverbindbar.* Im folgenden Paragraphen ziehen wir die Folgerungen aus diesem Satz.

§ 3. Der erste Fundamentalsatz und seine Anwendung auf quasiverbindbare Kollektivklassen. Zunächst sei hervorgehoben, daß in die Rechnung finiter Kollektive die Definitionen über „Erzeugende Funktion, Mittelwert, Erwartungswert, Streuung" ohne weiteres in der Form übernommen werden, wie diese bei v. Mises angegeben sind. Ebenso gelten die abgeleiteten Sätze sinngemäß für Kollektivklassen mit geometrischem Merkmalbereich und kontinuierlicher Häufigkeitsverteilung. Die Rechnung mit diesen letzteren ist in der Dissertation des Verfassers ausführlich behandelt. Auch der erste Fundamentalsatz ist an der genannten Stelle S. 13ff. ausführlich erörtert und für die Theorie finiter Kollektive bewiesen.

Wir nehmen an: Es seien die $(m+1)$ Kollektivklassen in der in § 6 angegebenen Form (13) gegeben und sie seien in der dort angegebenen Weise zur m-fachen Verbindung gebracht. Jedes Element in einer solchen m-fachen Verbindung ist $(m+1)$-dimensional, da es aus $m+1$ Zahlen besteht, die je den in (13) definierten $m+1$ Merkmalbereichen entstammen. Wir wenden nun die Mischungsoperation an, indem wir alle diejenigen $(m+1)$-dimensionalen Elemente zu einem neuen Merkmal zusammenfassen, die als arithmetisches Mittel ihrer $m+1$ Einzelelemente den gleichen Wert besitzen. Dann besagt der erste Fundamentalsatz: Falls m genügend groß ist, ist in einem durch m-fache Verbindung erhaltenen Kollektiv, das der Verbindungsklasse angehört, der Bruchteil aller derjenigen $(m+1)$-dimensionalen Elemente, in denen das arithmetische Mittel um weniger als $z > 0$ von dem zugehörigen Erwartungswert abweicht, größer als $1 - \vartheta'$, wo z und $\vartheta' > 0$ unabhängig voneinander beliebig klein vorgegeben werden können.

Weniger genau kann man sagen: Fast sämtliche $(m+1)$-dimensionalen Merkmalelemente dieser Kollektive besitzen ein arithmetisches Mittel, das ungefähr mit dem Erwartungswert übereinstimmt, wenn m genügend groß ist.

In der Dissertation des Verfassers ist mitgeteilt, unter welchen Bedingungen dieser Satz gültig ist. Insbesondere ist dort auf den S. 17 und 18 angegeben, wie man m aus den vorgegebenen Größen z und ϑ' berechnen und wie man die relative Häufigkeitsschwankung ε in den Ausgangskollektiven abschätzen kann. Wenn wir ε in den Ausgangskollektiven so wählen, wie wir am Schluß von § 6 ausführen werden, wird es die Voraus-

setzungen des ersten Fundamentalsatzes erfüllen, falls unter η_m die Größe η_2 verstanden wird, die auf der S. 18 der Dissertation bei der Abschätzung eingeführt ist. Dann besagt der Satz über Quasiverbindbarkeit, daß nach Vorgabe von m, ϑ' und η_m bei hinreichend großem n der Bruchteil $1 - \vartheta''$ aller nach der Bildungsvorschrift erhaltenen m-fachen Verbindungen der Verbindungsregel genügt, d. h. für diesen Bruchteil sind die Voraussetzungen des ersten Fundamentalsatzes erfüllt. Dabei kann $\vartheta'' > 0$ beliebig klein vorgegeben werden.

Daraus folgt: *Der Bruchteil* $(1 - \vartheta')(1 - \vartheta'')$ *von allen erhaltenen* $(m + 1)$*-dimensionalen Merkmalelementen besitzt ein arithmetisches Mittel, das höchstens um* z *vom zugehörigen Erwartungswert abweicht, wenn nur* n *hinreichend groß ist.*

Dieses Ergebnis erweist sich bei dem Aufbau einer Wahrscheinlichkeitsrechnung als besonders wichtig und interessant für den Fall $m + 1$ identischer Kollektivklassen. In diesem Falle besagt es nämlich: In dem Bruchteil $(1 - \vartheta')(1 - \vartheta'')$ der Gesamtheit aller $(m + 1)$-dimensionalen Elemente kommt jedes Einzelmerkmalelement der Ausgangskollektivklasse mit einer relativen Häufigkeit vor, die höchstens um z von demjenigen Häufigkeitsverteilungswert abweicht, den das betreffende Einzelmerkmalelement in der Ausgangskollektivklasse selbst besitzt. Durch passend gewähltes m und n kann der genannte Bruchteil beliebig nahe an 1 herangebracht werden.

§ 4. Aufbau einer Wahrscheinlichkeitsrechnung aus finiten Kollektiven. Im folgenden handelt es sich um die Frage, wie der bisher entwickelte mathematische Kalkül Erfahrungstatsachen zugeordnet werden kann. Im Anschluß an das Vorgehen von v. Mises denken wir bei diesen zunächst an Wiederholungsvorgänge von Einzelfällen und behalten uns vor, den Zusammenhang der hier mitgeteilten Wahrscheinlichkeitsrechnung mit der physikalischen Statistik besonders zu untersuchen. Bezüglich der im folgenden gegebenen Definition einer Wahrscheinlichkeitsfolge möge nicht unerwähnt bleiben, daß es nicht ausgeschlossen erscheint, die Schärfe der Bedingungen zu mildern.

Wir zeigen zunächst, daß man rein mathematisch solche Elementenfolgen bilden kann, die den v. Misesschen vier Grundoperationen genügen. Wir denken uns einen Merkmalbereich M, eine Verteilung T und eine Häufigkeitsschwankung ε vorgegeben. Nun bilden wir irgendein Kollektiv E_n, $n > n_0(\varepsilon)$ dieser Kollektivklasse. E_n erweitern wir durch Anhängen von Merkmalelementen derart, daß folgende beide Bedingungen erfüllt bleiben:

1. Jede Gesamtheit $E_n^{(\nu)}$ $(\nu = 1, 2, \ldots)$ von n lückenlos aufeinanderfolgenden Elementen soll ein Kollektiv der vorgegebenen Klasse sein.

2. Alle möglichen verschiedenen Kollektive aus der durch M, T, ε, n festgelegten Gesamtheit der Kollektive sollen gleich oft vorkommen. D. h. die Menge N der $E_n^{(\nu)}$ wird, wenn r die Elementenzahl des Merkmalbereiches M ist, roh abgeschätzt, betragen: r^n.

Eine derartig gebildete Folge wollen wir mit F bezeichnen. Sie besitzt folgende wichtigen Eigenschaften:

1. Für große Werte von n bzw. N, die allein hier in Frage kommen, gehört F zur gleichen Kollektivklasse wie die $E_n^{(\nu)}$, aus denen es gebildet ist.

2. Bildet man aus F die Serie der Folgen $E_{n+m}^{(\nu)}$, so sind für solche Werte von m, die klein gegenüber n sind, sämtliche $E_{n+m}^{(\nu)}$ Kollektive einer Kollektivklasse, deren Verteilungswert und Häufigkeitsschwankung höchstens um den Bruchteil m/n von den ursprünglichen Werten abweichen können.

3. Auf F und alle zugehörigen $E_n^{(\nu)}$ sind die Operationen der Mischung und Teilung anwendbar.

4. Die Gesamtfolge F ist quasiverbindbar, d. h. die Verbindungsoperation ist anwendbar in folgendem Sinne:

a) Verbindet man irgendein $E_n^{(\nu)}$ mit irgendwelchen anderen $E_n^{(\nu')}$ aus F k-fach, so wird fast die Gesamtheit aller entstehenden Verbindungen zur zugehörigen Verbindungskollektivklasse:

$$M_k = M^k,$$
$$T_k = T^k,$$
$$\eta_k$$

gehören, wenn nur n genügend groß gewählt ist. Die Größen $\eta_k > 0$ und $\vartheta > 0$ im Bruchteil $1 - \vartheta$ aller k-fachen Verbindungen, die zur definierten Verbindungskollektivklasse gehören, lassen sich beliebig klein vorgegeben denken.

b) Hat man k verschiedener solcher Folgen und bildet man die Gesamtheit aller k-fachen Verbindungen für je n aufeinanderfolgende Elemente aus jeder der k Folgen, so gehört fast die Gesamtzahl aller Verbindungen zur zugehörigen Verbindungskollektivklasse.

5. Die Gesamtfolge F ist quasiregellos in folgendem Sinne: Verbindet man F in der unter 4a definierten Weise k-fach mit sich selbst, und denkt man sich jede entstandene Verbindung als Matrix geschrieben, so stehen in den senkrechten Spalten einer Matrix $k+1$ Elemente folgender Numerierung:

$$e_{\nu_0+\nu},\ e_{\nu_1+\nu},\ e_{\nu_2+\nu},\ \cdots\ e_{\nu_k+\nu}, \tag{I}$$

wo ν der Reihe nach die Zahlen $1, 2, \ldots n$ durchläuft und die Zahlen $\nu_0, \nu_1, \nu_2, \ldots \nu_k$ irgendeine Kombination von N Zahlen zu $k+1$ Elementen

mit Wiederholung darstellen. Die Gesamtheit aller Spalten erhält man, wenn man die indizierten ν-Werte alle möglichen angegebenen Kombinationen durchlaufen läßt. Man kann dies auch so auffassen, als wenn man je $k+1$ Elemente aus F auf alle nur mögliche Weise ausgewählt und jede dieser Auswahlvorschriften, wie (I) angibt, auf n folgende Elemente in F gleichmäßig angewandt hätte. Ist k genügend groß, so folgt aus der vierten Eigenschaft, daß der erste Fundamentalsatz anwendbar ist. Dies besagt für unseren Fall unter Berücksichtigung der ersten Eigenschaft: Fast sämtliche Spalten aus $k+1$ zusammengefaßten Elementen aus F besitzen fast die gleiche relative Häufigkeit wie F selbst. Man kann das auch folgendermaßen ausdrücken:

Gegenüber der Gesamtheit der möglichen Auswahlvorschriften mit je $k+1$ Elementen ist F nahezu invariant in bezug auf die relativen Häufigkeiten.

Dies ist gemeint, wenn wir sagen: *Die Gesamtfolge F ist quasiregellos.*

Es ist nicht ohne Interesse festzustellen, daß die Quasiverbindbarkeit und die Quasiregellosigkeit von F lediglich von der Elementenzahl n bzw. N abhängt, und beides um so vollkommener eintritt, je größer diese Zahlen sind. Wir nennen diese Folgen F auf Grund ihrer mitgeteilten Eigenschaften „Wahrscheinlichkeitsfolgen". Damit haben wir für Wahrscheinlichkeitsfolgen folgende Definition erhalten:

Eine endliche Folge von Elementen heißt eine Wahrscheinlichkeitsfolge, wenn sie folgende Bedingungen erfüllt:

1. Alle Elemente in F gehören zu einem Merkmalbereich M.

2. Es existieren eine Verteilung T, eine Häufigkeitsschwankung ε und ein n derart, daß alle $E_n^{(\nu)}$ ($\nu = 1, 2, \ldots N$) Kollektive der Klasse M, T, ε sind und alle bei festem n möglichen verschiedenen Kollektive dieser Klasse gleich oft auftreten.

Wahrscheinlichkeitsfolgen besitzen die mitgeteilten fünf Eigenschaften, d. h. u. a. sie genügen den vier Grundoperationen.

Nachdem auf diese Weise der Wahrscheinlichkeitsbegriff rein mathematisch definiert ist, ordnen wir ihm durch folgende Definition Erfahrungstatsachen zu:

Eine lückenlose Folge beliebig oft wiederholbarer Einzelereignisse unterliegt einer Wahrscheinlichkeit, wenn die von ihr gelieferte Elementenfolge eine Wahrscheinlichkeitsfolge ist.

Ob auf eine gegebene Folge die Sätze der Wahrscheinlichkeitsrechnung anwendbar sind, ist demnach an Hand unserer Definition der Wahrscheinlichkeitsfolge grundsätzlich entscheidbar. Dem mathematischen Charakter der Theorie entsprechend tritt das *Anwendungs*problem zunächst nur in

der Gestalt auf: Wenn bestimmte Naturvorgänge erfahrungsmäßig bisher immer Wahrscheinlichkeitsfolgen geliefert haben, so ist nach dem Induktionssatz zu erwarten, daß künftige Beobachtungen wieder Wahrscheinlichkeitsfolgen ergeben. Eine Antwort auf die Frage, warum wir bei einem „richtigen" Würfel die relative Häufigkeit $^1/_6$ erwarten, kann eine rein mathematische Theorie nicht geben.

In den beiden folgenden Paragraphen wird der am Schluß von § 2 angekündigte Beweis für die Quasiverbindbarkeit beliebiger Kollektivklassen nachgetragen.

§ 5. Die Verbindungsoperation für zwei beliebige Kollektivklassen. Wir wenden das Ergebnis von § 2 auf zwei beliebige Kollektivklassen an und nehmen zunächst folgendes als gegeben an:

$$\left.\begin{array}{l} M(A,B,C);\quad T(v_A,v_B,v_C);\quad \varepsilon_A+\varepsilon_B+\varepsilon_C<\varepsilon;\\ \qquad v_A-\varepsilon_A<a_n<v_A+\varepsilon_A,\\ \qquad v_B-\varepsilon_B<b_n<v_B+\varepsilon_B,\\ \qquad v_C-\varepsilon_C<c_n<v_C+\varepsilon_C;\\ M'(A',B');\quad T(v_{A'},v_{B'});\quad \varepsilon_{A'}+\varepsilon_{B'}<\varepsilon;\\ \qquad v_{A'}-\varepsilon_{A'}<a'_n<v_{A'}+\varepsilon_{A'},\\ \qquad v_{B'}-\varepsilon_{B'}<b'_n<v_{B'}+\varepsilon_{B'}. \end{array}\right\} \tag{8}$$

Denkt man sich auch hier wieder alle verschiedenen Permutationen eines Kollektivs E'_n mit festem n je einmal mit dem gleichen, im übrigen aber beliebigen E_n zur Verbindung gebracht, so wird die Anzahl derjenigen Verbindungen $E_n \cdot E'_n$, in denen von den $n_{A'}$ A'-Elementen x unter den n_A A-, y unter den n_B B- und z unter den n_C C-Elementen stehen, im Verhältnis zur Gesamtzahl aller möglichen:

$$z_2 = \frac{\binom{n_A}{x}\binom{n_B}{y}\binom{n_C}{z}}{\binom{n}{n_{A'}}}. \tag{9}$$

Um diesen Ausdruck für große Werte von n abzuschätzen, ziehen wir die in § 2 durchgeführte Abschätzung heran. Dies wird dadurch möglich, daß wir den Ausdruck (9) folgendermaßen erweitern:

$$z_2 = \frac{\binom{n_A}{x}\binom{n-n_A}{n_{A'}-x}}{\binom{n}{n_{A'}}} \cdot \frac{\binom{n_B}{y}\binom{n_C}{z}}{\binom{n-n_A}{n_{A'}-x}}. \tag{10}$$

Wir schätzen beide Brüche einzeln ab. Der erste ist früher abgeschätzt. Den zweiten formen wir um. Es ist in ihm nämlich die Gesamtzahl:

$$m_2 = n_B + n_C = n - n_A = n(1 - a_n)$$

und ferner:

$$y + z = n_{A'} - x = n a_n' (1 - \alpha_1 a_n) = n_{A'}'.$$

Wir setzen diese Werte in den zweiten Bruch von (10) ein und erhalten:

$$\frac{\binom{n_B}{y}\binom{m_2 - n_B}{n_{A'}' - y}}{\binom{m_2}{n_{A'}'}}. \tag{10 a}$$

Damit ist der zweite Bruch auf die Form (3) gebracht, wir können ihn also nach Form (4) abschätzen. Zu dem Zweck setzen wir:

$$n_B = p_2 m_2; \quad m_2 - n_B = m_2(1 - p_2);$$
$$n_{A'}' = q_2 m_2,$$
$$y = \alpha_2 p_2 q_2 m_2.$$

Hier ist zur Kennzeichnung des zweiten Bruches überall der Index 2 angehängt. Wir ziehen nun Formel (5a) zur Abschätzung heran, wobei wir bedenken, daß:

$$p_2 = \frac{n_B}{m_2} = \frac{n_B}{n(1 - a_n)} = \frac{b_n}{1 - a_n},$$

$$1 - p_2 = \frac{1 - a_n - b_n}{1 - a_n},$$

$$q_2 = \frac{n_{A'}'}{m_2} = \frac{n a_n' (1 - \alpha_1 a_n)}{n(1 - a_n)} = a_n' \frac{1 - \alpha_1 a_n}{1 - a_n}. \tag{10 b}$$

Dabei ist α_1 der Faktor α aus dem ersten Bruch, der hier zur Unterscheidung mit dem Index 1 versehen ist. Bei der Abschätzung beider Brüche von (10) werden im ersten Bruch alle ganzzahligen Potenzen von $\lambda_1/\sqrt{n}$ und im zweiten die von

$$\frac{\lambda_2}{\sqrt{m_2}} = \frac{\lambda_2}{\sqrt{n(1 - a_n)}}$$

vernachlässigt, wo λ_1 und λ_2 durch

$$\alpha_1 = 1 + \frac{\lambda_1}{\sqrt{n}}, \quad \alpha_2 = 1 + \frac{\lambda_2}{\sqrt{n(1 - a_n)}}$$

eingeführt und α_1 und α_2 unabhängig voneinander sind. Bei diesem Grenzübergang geht nach (10b) q_2 asymptotisch in a_n' über. Also ergibt sich

asymptotisch für (10) bei $n \to \infty$ und $\frac{\lambda_1}{\sqrt{n}}, \frac{\lambda_2}{\sqrt{n\,(1-a_n)}} \to 0$:

$$z_2 \sim \sqrt{\frac{1}{2\pi a_n a_n' (1-a_n)(1-a_n') n}}\, e^{-\frac{a_n a_n'}{(1-a_n)(1-a_n')} \cdot \frac{\lambda_1^2}{2}} \cdot \sqrt{\frac{1-a_n}{2\pi n (1-a_n-b_n)(1-a_n') b_n \cdot a_n'}}\, e^{-\frac{b_n a_n'}{(1-a_n-b_n)(1-a_n')} \cdot \frac{\lambda_2^2}{2}}.$$

Für die Übertragung auf zwei beliebige Kollektivklassen nehmen wir folgendes als gegeben an:

$$\left.\begin{aligned}
&M_1\,(A^{(1)}, \ldots, A^{(\nu)}, \ldots, A^{(k+1)});\\
&T_1\,(v_{A^{(1)}}, \ldots, v_{A^{(\nu)}}, \ldots, v_{A^{(k+1)}});\\
&v_{A^{(\nu)}} - \varepsilon_{A^{(\nu)}} < a_n^{(\nu)} < v_{A^{(\nu)}} + \varepsilon_{A^{(\nu)}}, \quad \nu = 1, 2, \ldots, k+1;\\
&\qquad \sum_{\nu=1}^{k+1} \varepsilon_{A^{(\nu)}} < \varepsilon;\\
&M_2\,(B^{(1)}, \ldots, B^{(\mu)}, \ldots, B^{(m+1)});\\
&T_2\,(v_{B^{(1)}}, \ldots, v_{B^{(\mu)}}, \ldots, v_{B^{(m+1)}});\\
&v_{B^{(\mu)}} - \varepsilon_{B^{(\mu)}} < b_n^{(\mu)} < v_{B^{(\mu)}} + \varepsilon_{B^{(\mu)}}, \quad \mu = 1, 2, \ldots, m+1;\\
&\qquad \sum_{\mu=1}^{m+1} \varepsilon_{B^{(\mu)}} < \varepsilon.
\end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Wir fragen nach der relativen Anzahl derjenigen Verbindungen $E_n' \cdot E_n''$, in denen bei festem $\nu = 1, 2, \ldots (k+1)$ unter den $n_{A^{(\nu)}}$-Elementen des Merkmals $A^{(\nu)}$ $x^{(\mu)}$-Elemente des Merkmals $B^{(\mu)}$ stehen, wo für jeder feste ν der Merkmalindex $\mu = 1, 2, \ldots (m+1)$ genommen wird, wenn alle verschiedenen Permutationen eines Kollektivs E_n'' je einmal mit demselben Kollektiv E_n zur Verbindung gebracht werden und $a_n^{(\nu)}$ und $b_n^{(\mu)}$ die genauen relativen Häufigkeiten von E_n' und E_n'' sind. Die gesuchte relative Anzahl $z_{k\,m}$ ist:

$$z_{k\,m} = \frac{\binom{n_{A^{(1)}}}{x^{(1)}_{A^{(1)}}} \cdots \binom{n_{A^{(k+1)}}}{x^{(1)}_{A^{(k+1)}}} \binom{n_{A^{(1)}} - x^{(1)}_{A^{(1)}}}{x^{(2)}_{A^{(2)}}} \cdots \binom{n_{A^{(k+1)}} - x^{(1)}_{A^{(k+1)}}}{x^{(2)}_{A^{(k+1)}}} \cdots}{\frac{n!}{\prod_{\mu=1}^{m+1} (n_{B^{(\mu)}})!}} \tag{11a}$$

Durch ähnliche Überlegungen wie beim Ausdruck (9) kann man (11a) in ein Produkt aus km Faktoren verwandeln und auf jeden die Abschätzung (5a)

anwenden. Im $\nu\mu$-ten Faktor ist dabei:

$$\alpha_{\nu\mu} = 1 + \frac{\lambda_{\nu\mu}}{\sqrt{m_{\nu\mu}}}.$$

Für

$$n \to \infty \text{ und } \frac{\lambda_{\nu\mu}}{\sqrt{m_{\nu\mu}}} \to 0$$

wird dann, wie man sich durch Rechnung leicht überzeugt:

$$\left.\begin{aligned} m_{\nu\mu} &\sim n\left(1 - a_n^{(0)} - a_n^{(1)} - \cdots - a_n^{(\nu-1)}\right)\left(1 - b_n^{(0)} - \cdots - b_n^{(\mu-1)}\right), \\ p_{\nu\mu} &\sim \frac{a_n^{(\nu)}}{1 - a_n^{(0)} - a_n^{(1)} - \cdots - a_n^{(\nu-1)}}, \\ q_{\nu\mu} &\sim \frac{b_n^{(\mu)}}{1 - b_n^{(0)} - b_n^{(1)} - \cdots - b_n^{(\mu-1)}}. \end{aligned}\right\} \quad (11\text{b})$$

Führen wir $a_n^{(0)} = 0$ und $b_n^{(0)} = 0$ ein, so wird also unter den gemachten Voraussetzungen beim Einsetzen von (11 b) in (5a) für (11 a) als Abschätzung erhalten:

$$z_{km} \sim \prod_{\nu=1,\,\mu=1}^{\nu=k,\,\mu=m} \sqrt{\frac{\left(1 - a_n^{(0)} - a_n^{(1)} - \cdots - a_n^{(\nu-1)}\right)\left(1 - b_n^{(0)} - b_n^{(1)} - \cdots - b_n^{(\mu-1)}\right)}{2\pi n\, a_n^{(\nu)}\, b_n^{(\mu)}\left(1 - a_n^{(0)} - \cdots - a_n^{(\nu)}\right)\left(1 - b_n^{(0)} - \cdots - b_n^{(\mu)}\right)}}$$

$$e^{-\frac{a_n^{(\nu)} \cdot b_n^{(\mu)}}{\left(1 - a_n^{(0)} - a_n^{(1)} - \cdots - a_n^{(\nu)}\right)\left(1 - b_n^{(0)} - \cdots - b_n^{(\mu)}\right)} \cdot \frac{\lambda_{\nu\mu}^2}{2}}.$$

Wir schätzen nun die Summe aller z_{km} ab für:

$$1 - \varepsilon' \leqq \alpha_{\nu\mu} \leqq 1 + \varepsilon'.$$

Zu dem Zwecke müßten wir z_{km} km-fach über $d\,(\alpha_{\nu\mu} p_{\nu\mu} q_{\nu\mu} m_{\nu\mu})$ integrieren. Wir setzen jedoch hier die asymptotischen Werte aus (11 b) für $p_{\nu\mu}$ und $q_{\nu\mu}$ ein und integrieren dann. Dadurch erhalten wir für das eigentlich gesuchte Integral einen asymptotischen Integralwert, der für

$$n \to \infty \quad \text{und} \quad \frac{\lambda_{\nu\mu}}{\sqrt{m_{\nu\mu}}} \to 0$$

sich leicht berechnen läßt, weil alle Integrationsvariablen jetzt unabhängig voneinander sind. Es wird also integriert über:

$$d\lambda_{\nu\mu}\, a_n^{(\nu)}\, b_n^{(\mu)} \sqrt{n} \cdot \frac{1}{\sqrt{\left(1 - a_n^{(0)} - \cdots - a_n^{(\nu-1)}\right)\left(1 - b_n^{(0)} - \cdots - b_n^{(\mu-1)}\right)}}$$

in den Grenzen:

$$-\varepsilon' \sqrt{m_{\nu\mu}} \leqq \lambda_{\nu\mu} \leqq \varepsilon' \sqrt{m_{\nu\mu}}.$$

Dann erhält man für große Werte von n und kleine von ε' asymptotisch:

$$F_2 = \prod_{\nu=1,\,\mu=1}^{\nu=k,\,\mu=m} \sqrt{\frac{a_n^{(\nu)}\, b_n^{(\mu)}}{2\pi\,(1 - a_n^{(0)} - \cdots - a_n^{(\nu)})\,(1 - b_n^{(0)} - \cdots - b_n^{(\mu)})}} \cdot \int_{-\lambda'_{\nu\mu}}^{+\lambda'_{\nu\mu}} e^{-\frac{a_n^{(\nu)}\, b_n^{(\mu)}}{(1 - a_n^{(0)} - \cdots - a_n^{(\nu)})\,(1 - b_n^{(0)} - \cdots - b_n^{(\mu)})} \cdot \frac{\lambda_{\nu\mu}^2}{2}} d\lambda. \tag{12}$$

Die Integralformel (12) stellt eine Produktfolge von km-Integralen dar, und man kann sie größer als $1 - \vartheta$, wo $\vartheta > 0$ beliebig klein vorgegeben ist, machen. Dazu braucht man z. B. jedes Einzelintegral nur größer als $\sqrt[km]{1 - \vartheta}$ zu machen. Durch die Transformation:

$$y_{\nu\mu} = \lambda_{\nu\mu} \sqrt{\frac{a_n^{(\nu)}\, b_n^{(\mu)}}{(1 - a_n^{(0)} - \cdots - a_n^{(\nu)})\,(1 - b_n^{(0)} - \cdots - b_n^{(\mu)})}}$$

geht jedes Einzelintegral in das Gaußsche über:

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-y'}^{+y'} e^{-y_{\nu\mu}^2}\, d\, y_{\nu\mu}. \tag{12a}$$

Durch passende Wahl von y' wird dieses Integral größer als $\sqrt[km]{1 - \vartheta}$. Da y' für alle Faktoren gleich ist, sind sämtliche:

$$\lambda'_{\nu\mu} < \lambda' = \frac{2\,y'}{\sqrt{a_n^{(\nu_1)}\, b_n^{(\mu_1)}}}, \quad \text{wo} \quad \begin{matrix} a_n^{(\nu_1)} \leqq a_n^{(\nu)} \\ b_n^{(\mu_1)} \leqq b_n^{(\mu)} \end{matrix}, \tag{12b}$$

d. h. man kann eine Höchstschranke für alle $\lambda'_{\nu\mu}$ und damit eine untere Schranke n_1 für n angeben, nämlich:

$$\frac{\lambda'_{\nu\mu}}{\sqrt{m_{\nu\mu}}} \leqq \varepsilon', \text{ d. h.}$$

$$\sqrt{n_1} > \frac{\lambda'_{\nu\mu}}{\varepsilon'} \cdot \frac{1}{\sqrt{(1 - a_n^{(0)} - \cdots - a_n^{(\nu)})\,(1 - \cdots - b_n^{(\mu)})}}$$

$$> \frac{\lambda'}{\varepsilon'\,\sqrt{a_n^{(k+1)} \cdot b_n^{(m+1)}}}. \tag{12c}$$

Bei der Annahme von $\lambda'_{\nu\mu} = \lambda'$ als Integrationsgrenzen und der Wahl $n > n_1$ wird F_2 größer als $1 - \vartheta$. ε' und ϑ sind dazu beliebig vorgebbar.

In der Formel (12) wird über km relative Häufigkeiten in den Verbindungen $E'_n \cdot E''_n$ verfügt. Es läßt sich leicht erkennen, daß damit alle $(k+1)\cdot(m+1)$ überhaupt auftretenden relativen Häufigkeiten sich berechnen lassen, da noch $(k+1)\cdot(m+1) - km = m + k + 1$ lineare Gleichungen in sämtlichen vorkommenden relativen Häufigkeiten bestehen:

$$\sum_{\nu=1,\,\mu=1}^{k+1,\,m+1} \frac{n_{A^{(\nu)}B^{(\mu)}}}{n} = 1,$$

wobei über alle Kombinationen von $k+1$ und $m+1$ ganzen positiven Zahlen zu je zweien summiert wird, und

$$\sum_{\mu=1}^{m+1} \frac{n_{A^{(\nu)}B^{(\mu)}}}{n} = \frac{n_{A^{(\nu)}}}{n}, \qquad \nu = 1, 2, \ldots, k,$$

$$\sum_{\nu=1}^{k+1} \frac{n_{A^{(\nu)}B^{(\mu)}}}{n} = \frac{n_{B^{(\mu)}}}{n}, \qquad \mu = 1, 2, \ldots, m.$$

Rechnet man hier die fehlenden relativen Häufigkeiten aus und bedenkt, daß die mk gegebenen je um ε' schwanken können, so lehrt eine einfache Überlegung, daß die übrigen um weniger als $\varepsilon_1 = km\varepsilon'$ um den Wert $a_n \cdot b_n$ schwanken können. Wählt man daher in (12c) $\varepsilon' < \varepsilon_1/km$, so stimmen sämtliche auftretende relative Häufigkeiten:

$$\frac{n_{A^{(\mu)}B^{(\mu)}}}{n}$$

bis auf eine Schwankung um ε_1 mit dem Produkt $a_n^{(\nu)} \cdot b_n^{(\mu)}$ überein, falls für km relativen Häufigkeiten je eine Schwankung um ε' festliegt. Jetzt kann man ähnlich wie bei Alternativklassen folgenden Satz beweisen:

Verbindet man bei großen festen Werten von n aus den beiden Kollektivklassen (11) ein Kollektiv E'_n mit allen verschiedenen Permutationen eines einzigen, im übrigen aber beliebigen Kollektivs E''_n je einmal, so wird der Bruchteil $1 - \vartheta$ sämtlicher entstandenen Verbindungen $E'_n \cdot E''_n$ für das Element $A^{(\nu)}B^{(\mu)}$ eine relative Häufigkeit besitzen, die um höchstens η_1 von dem Produkt ihrer entsprechenden Verteilungswerte $v_{A^{(\nu)}} \cdot v_{B^{(\mu)}}$ abweicht.

Da der Beweis dieses Satzes vollkommen analog dem für Alternativklassen verläuft, der am Ende von § 2 erbracht ist, soll er hier übergangen werden. Aus dem mitgeteilten Satz ergibt sich, daß man statt der *genauen* relativen Häufigkeiten in (12) die Häufigkeitsverteilungswerte $v_{A^{(\nu)}}$ und $v_{B^{(\mu)}}$ einsetzen kann. Damit ist dann auch für zwei beliebige Kollektivklassen der grundlegende Satz bewiesen: *Zwei beliebige Kollektivklassen sind immer quasiverbindbar.*

§ 6. Mehrfache Verbindungen. Das Ergebnis über die Verbindung zweier beliebiger Kollektivklassen läßt sich auf die Verbindung mehrerer Kollektivklassen ausdehnen. Es seien daher die folgenden $m+1$ Kollektivklassen gegeben:

$$\left.\begin{aligned} &M_\mu\,(0, 1, 2, \ldots, b_\mu),\\ &T_\mu\,(v_\mu\,(0), v_\mu\,(1), \ldots, v_\mu\,(b_\mu)),\\ &\mu = 0, 1, 2, \ldots, m. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Zwecks einer möglichst einfachen Formulierung der Fundamentalsätze bestehen hier die Merkmalelemente aus ganzen positiven Zahlen. Die Schwankung der relativen Häufigkeiten sei in allen Kollektivklassen ε. Als zugehörige Verbindungskollektivklasse definieren wir die Verbindungskollektivklasse, deren Merkmalbereich das kombinatorische Produkt aller gegebenen Merkmalbereiche ist. Als Häufigkeitsverteilung nehmen wir das kombinatorische Produkt aller Häufigkeitsverteilungen und ordnen den Elementen des neuen Merkmalbereiches denjenigen Häufigkeitsverteilungswert der neuen Verteilung zu, welcher die gleichen Merkmalelemente in gleicher Anordnung enthält. Die neue Häufigkeitsschwankung soll η_m sein. Die m-fache Verbindung der Kollektive aus den gegebenen Kollektivklassen sei folgendermaßen durchgeführt: Bei festem n verbinden wir jedes E_n' mit jedem E_n'', jede der erhaltenen Verbindung $E_n' \cdot E_n''$ mit jedem E_n''' usw. Zur besseren Übersicht kann man dabei die Kollektive gliedweise untereinander schreiben, so daß im Endergebnis der Verbindungsoperation eine Menge von Matrizen aus $m+1$ waagerechten Reihen und n senkrechten Spalten entsteht. Wir fragen nach dem Bruchteil aller derartigen Verbindungen:

$$\prod_{\mu=0}^{m} E^{(\mu)},$$

die zur definierten Verbindungskollektivklasse gehören. Die Lösung erhält man durch sukzessive Anwendung der einfachen Verbindungsoperation. Dabei ergibt sich, daß für genügend große n und hinreichend kleines η_m der gesuchte Bruchteil beträgt:

$$F_m = f_1 \cdot f_2 \cdots f_m = \prod_{\mu=1}^{m} f_{(\mu')},$$

wo:

$$f_{\mu'} = \prod \sqrt{\frac{v_1(x_1)\cdot v_2(x_2)\cdots v_{\mu'+1}(x_{\mu'+1})}{2\pi\left(1-\Sigma v_1(x_1)\cdots v_{\mu'}(x_{\mu'})\right)\left(1-v_{\mu'+1}(0)-\cdots-v_{\mu'+1}(x_{\mu'+1})\right)}}$$

$$\int_{-\lambda'}^{+\lambda'} e^{-\frac{v_1(x_1)\cdots v_{\mu'+1}(x_{\mu'+1})}{\left(1-\Sigma v_1(x_1)\cdot v_2(x_2)\cdots v_{\mu'}(x_{\mu'})\right)\left(1-v_{\mu'+1}(0)-\cdots-v_{\mu'+1}(x_{\mu'+1})\right)}\cdot\frac{\lambda^2}{2}} \cdot d\lambda. \tag{13a}$$

Das Produkt (13a) wird gebildet über sämtliche Kombinationen von $\mu' + 1$ Elementen je aus den Bereichen:

$$\left.\begin{aligned} 0 \leqq x_1 &\leqq b_0, \\ 0 \leqq x_2 &\leqq b_1, \\ &\vdots \\ 0 \leqq x_{\mu'+1} &\leqq b_{\mu'+1}. \end{aligned}\right\} \tag{13 b}$$

Die in (13a) auftretende Summe wird gebildet über sämtliche Kombinationen von μ' Elementen je aus den ersten μ' Bereichen (13 b). Man kann F_m beliebig nahe an den Wert 1 heranbringen. Z. B. wird jeder Faktor von $f_{\mu'}$ für alle $\mu' = 1, 2, \ldots m$ größer als $1 - \vartheta$ sein, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \cdots = \varepsilon_m \quad \text{und} \quad m \cdot \varepsilon_1 + \varepsilon < \frac{\eta_m}{3^m},$$

$$\varepsilon_{\mu'} < \frac{\varepsilon_m}{\prod_{\mu'=1}^{m} (b_{\mu'})^m}, \qquad \lambda' = \frac{2\,y'}{\sqrt{v_0 \cdot v_1 \cdots v_m - \eta_m}}, \qquad n > n_1;$$

wo:

$$\sqrt{n_1} > \frac{\lambda'/\varepsilon'_{\mu'}}{\sqrt{v_0 \cdot v_1 \cdot v_2 \cdots v_m - \eta_m}}$$

und $v_{\mu'} < v_{\mu'}(x)$ für alle x der angegebenen Bereiche (13 b) ist. Diese Bedingungen sind eine Erweiterung der Bedingungen in § 2. Genau wie dort gilt also auch hier der Satz: *Eine Anzahl von m Kollektivklassen finiter Kollektive ist immer quasiverbindbar.*

Herrn Professor Dr. Kratzer in Münster bin ich für seine freundliche und nimmermüde Hilfe zu großem Danke verpflichtet.

Bedingungen und Grenzen der korrekten Abbildbarkeit mittels Elektronenprojektion. Elektronenbahnen im elektrischen Zylinderfelde eines kristallinisch rauhen Glühdrahtes.

Von **H. Seemann** in Freiburg i. Br.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juli 1934.)

In Ergänzung früherer Arbeiten[1]) wird gezeigt, daß die korrekte Abbildung selbständig (thermisch) emittierender unebener Körper, insbesondere von Glühdrähten im elektrischen Felde nicht möglich ist, da sich an solchen Körpern unregelmäßige Feldlinsen ausbilden, die unter Umständen stärker wirken als die etwa zur Projektion konstruierten Linsen und bei jedem Projektionsverfahren eine Bildverzerrung unvermeidlich mit sich bringen. Weiterhin kann die Abbildung der Einzelheiten derartiger Körper im elektrischen Felde nur vollständig sein und richtige Halbtonwiedergabe aufweisen, wenn die Flächenelemente des abzubildenden Körpers diffus, aber nicht nach dem Lambertschen Gesetz emittieren. Diese Bedingungen sind an rauhen, selbständig emittierenden Körpern im elektrischen Felde nicht annähernd erfüllbar. Die Abbildbarkeit findet ihre Grenze in der unvermeidlichen Krümmung der Anfangsbahn, die eine ähnliche Rolle spielt wie die Wellenlänge bei der optischen Abbildung kleinster Körper. Vergleich optischer Mikroskopabbildungen von W-Glühdrähten mit elektrostatischen Elektronen-Lochkamerabildern. Konstruktion und Berechnung der Flugbahn von Elektronen im Zylinderfelde.

Die in Bd. **79**, S. 742—752 gegebene Deutung der schiefen Initialemission von glühenden Wolframdrähten bedarf einer eingehenden Behandlung. Fig. 1 bis 3 sind die lichtoptischen Abbildungen von Stücken eines etwa 800 Stunden bei Emissionstemperatur geglühten Wolframdrahtes von 0,05 mm Dicke. Man sieht die Zunahme der Kristallgröße nach der in der Mitte des Gesamtdrahtes liegenden Abschmelzstelle zu. Die äußeren und die inneren Kanten der Kristalle erscheinen unter dem Mikroskop spiegelblank und wie durch Schmelzerweichung abgerundet. Daß Beugungseffekte infolge zu scharfer Beleuchtung die Abrundung vortäuschen könnten, ist unwahrscheinlich, da vollkommen diffuses Licht verwendet wurde (transparentes Papier rings um den Draht und allseitige Beleuchtung). Der Draht war einer durchgebrannten, einige Tage vorher aufgeschnittenen Verstärkerröhre entnommen (Fabrikat Seddig-R. I. W. 1917).

Die Elektronenemissionsbilder der Fig. 4 bis 7 stammen nicht von diesem nur als Kristallisationsbeispiel dienenden Drahtstück, sondern

[1]) H. Seemann, ZS. f. Phys. **79**, 742—752, 1932; Ergebnisse d. techn. Röntgenkde. **3**, 80—97, 1933.

von einem nur 7 mm langen frischen Wolframdrahtstück von 0,1 mm Dicke, das insgesamt nur wenige Minuten glühte. Die mikroskopische Beobachtung zeigte kaum Andeutungen einer Neubildung der Kristallfazetten, sondern nur ein Blankwerden in der Mitte des Drahtstückes, das

Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1 bis 3.
Mikrophotographien eines abgebrannten W-Glühdrahtes von 0,05 mm ursprünglicher Dicke nach etwa 800 Stunden Brenndauer. Fig. 1 das abgeschmolzene Ende, Fig. 2 ein Stück aus der Nachbarschaft, Fig. 3 ein Stück vom schwach geglühten Ende.

auch makroskopisch leicht erkennbar ist. An das spiegelblanke Mittelstück schließt sich beiderseits eine makroskopisch weiß, d. h. fein matt, erscheinende Zone an, die an den kalt bleibenden Enden in das Dunkelgrau des frischen Drahtes übergeht.

Die Lochkameraprojektion der Elektronenemission auf dem Leuchtschirm unter Bewegung der den Glühdraht tragenden Kathode gestattet

es leicht, zu beobachten, daß die schiefe Elektronenemission fast nur von diesen sehr feinkristallinischen Übergangszonen ausgeht. Vom heißesten Mittelstück wird nur in fast radialer Richtung emittiert, ein Beweis, daß die schiefe Emission tatsächlich von den Kristallfazetten herrührt (vgl. die Unterschriften von Fig. 4 bis 7). Nur während weniger Sekunden nach erstmaligem Glühen des Drahtes emittiert er auf der ganzen glühenden Länge gleichmäßig schief. Man kann den Vorgang deutlich verfolgen.

Das Verfahren der Elektronenprojektion mit einer Lochkamera, wie es hier benutzt wird, kann also zur Verfolgung von Kristallisationsvorgängen von Metallen

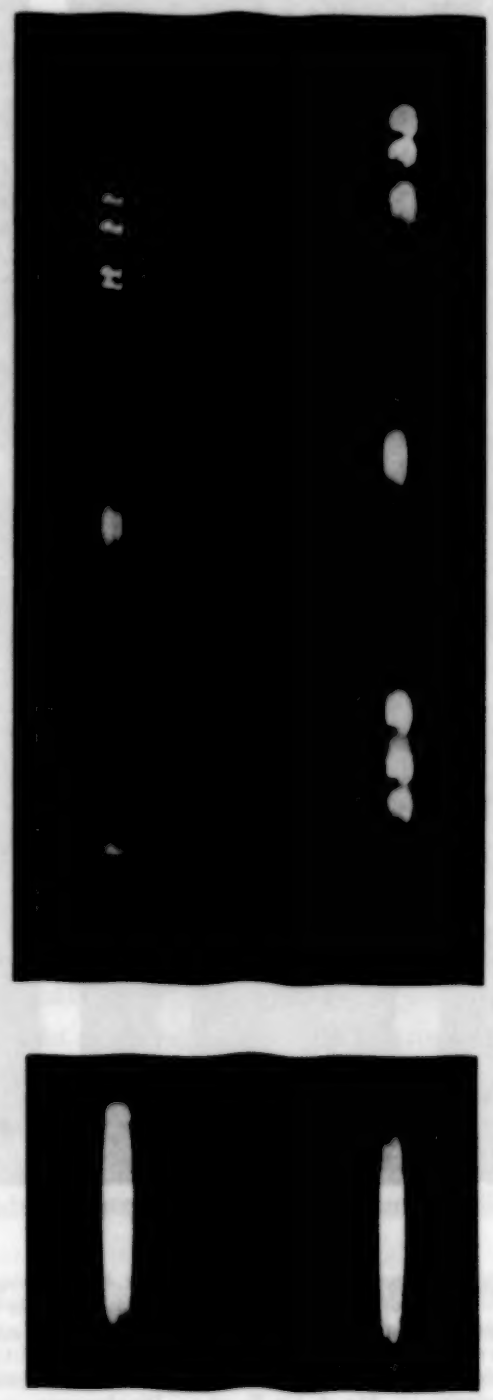


Fig. 4.

Doppelprojektion eines W-Glühdrahtes von 0,1 mm Dicke und 7 mm Länge durch zwei 1 mm voneinander entfernte, stark verschieden geformte Diaphragmen, deren Verbindungslinie die Drahtrichtung fast senkrecht kreuzt.

Unteres Bild: **Projektionsdoppelbild der am hellsten glühenden Mitte des Drahtes einige Sekunden nach erstmaligem Glühen des Drahtes.**

Oberes Bild: **Dasselbe eine Minute später. Die beiden Flecke in mittlerer Höhe entsprechen den Flecken auf dem unteren Bilde. Sie sind fast zu Punkten zusammengeschrumpft, ein Beweis, daß der Draht in der Mitte wie ein fast vollkommen glatter Zylinder emittiert.**

Die vier anderen Projektionsscheibchenreihen stammen von den nicht glatt geschmolzenen, aber noch emittierenden Enden des glühenden Drahtstückchens. Sie zeigen die Gestalt der Diaphragmen in allen Einzelheiten bildgetreu, da sie nicht wie die Mittelflecken durch Überlagerung zu einem Band verschmolzen sind, vgl. Fig. 5.

bei Emissionstemperaturen mit herangezogen werden. Elektronenlinsen sind hierfür nicht erforderlich, ja nicht einmal erwünscht, da sie

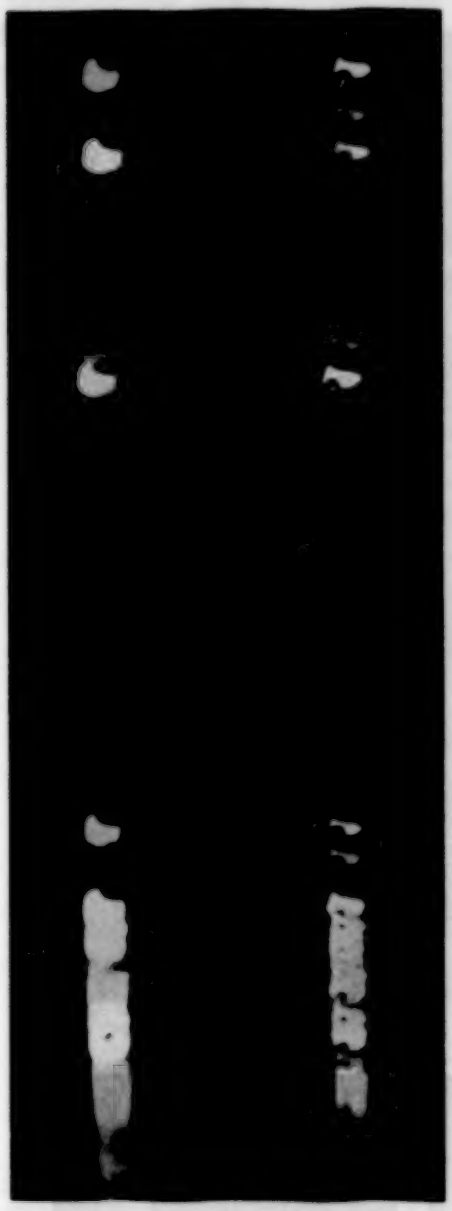


Fig. 5.

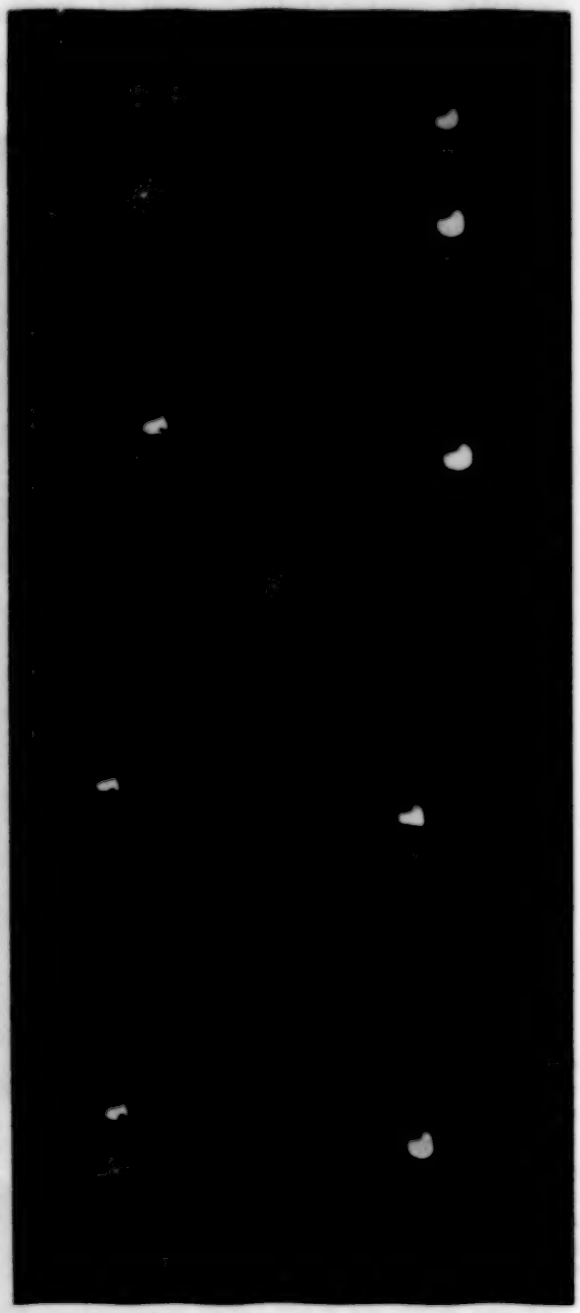


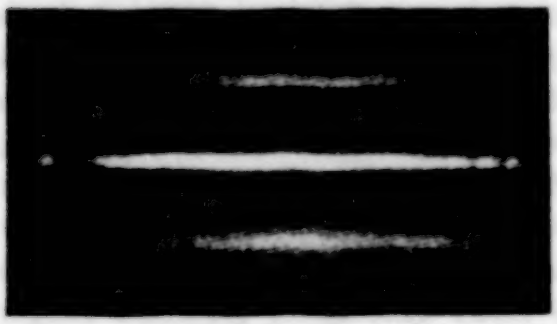
Fig. 6.

Fig. 5. Doppelprojektionsbild wie Fig. 4, 5 Minuten nach erstmaligem Glühen nur von einem Ende des glühenden Drahtstückes aufgenommen. Die Form der Diaphragmen tritt besser hervor. Die beiden Scheibchenreihen sind der Zahl und Lage nach einander nicht vollkommen gleich, ein Beweis, daß die Emissionskrater der Glühdrähte nur dünne Garben von Elektronen aussenden, möglicherweise fächerförmig, die nicht in beide Diaphragmen gleichzeitig treffen (vgl. die Aufnahmen Fig. 5 bis 8 ohne Diaphragma in der zitierten Arbeit des Verfassers). Der kleine Punkt neben den hakenförmigen Diaphragmabildchen rührt von einer dritten, etwa 1 μ großen Öffnung.

Fig. 6. Doppelprojektionsbild eines schwach S-förmig gekrümmten kalten Drahtes, bei mäßigem Vakuum (Ionenentladung) aufgenommen. Die Projektionsreihen entsprechen einander genau, ein Beweis, daß die Elektronengarben der emittierenden Kristallspitzen beide Diaphragmen trafen.

übermäßig lichtstark sind und das sichtbare Licht nicht ohne weiteres ausschalten wie bei der feinen Lochkamera. Schon die abgebildeten Lochkamera-Aufnahmen erforderten unbequem kurze Momentaufnahmen, obwohl das Projektionsdiaphragma nur 0,01 bis 0,001 mm groß war.

Fig. 7.



Elektronenspiegelung. Der mittlere Projektionsstreifen ist direkt durch das Diaphragma projiziert, die beiden äußeren nach Spiegelung an zwei parallelen Platten, die zu beiden Seiten des Glühdrahtes an der Kathode angebracht waren und senkrecht zur Anodenfläche standen. Diese Spiegelung ruft bei gewöhnlichen (meist zylindrischen) Glühdrahthülsen die verwirrende Vervielfachung der Projektionsbilder des Glühdrahtes hervor (vgl. Fig. 10 der eingangs zitierten Arbeit des Verfassers).

Für beide Arten der Abbildung gelten aber folgende grundsätzlichen Bedingungen. Ein geometrisch korrektes Bild der Feinheiten rauher Oberflächen, insbesondere von Drähten, kann nicht entstehen, wenn das Objekt in einem elektrischen Felde liegt, denn dieses bewirkt ein Umbiegen der Elektronenbahn schon in den abzubildenden Vertiefungen, indem es an den Unebenheiten dieselben Brechungsfelder in unregelmäßiger Form erzeugt, die zur Herstellung einer elektrischen Elektronenlinse in vorgegebener Gestaltung benutzt werden. Ein abzubildender dünner Draht oder einer Spitze vollends umgibt sich im elektrischen Felde mit einer Feldlinse, durch die hindurch eine in beliebiger Entfernung aufgestellte Abbildungslinse kein unverzerrtes Bild mehr entwerfen kann. Das nicht ebene und rauhe Objekt wird also im elektrischen Felde unvermeidlich selbst zur Linse bzw. zu einem unregelmäßig brechenden und spiegelnden Körper. Ein glatter emittierender Draht kann sich daher z. B. nur als Punkt abbilden, da er in seinem von ihm selbst gestaltefen Felde nur radial emittieren kann. Er erfüllt zwar die Abbildungsbedingung der geradlinigen Emission, aber nicht die zweite Voraussetzung hinreichend diffuser Emission, die für jede Art der Abbildung durch Zentralprojektion erfüllt sein muß.

Ganz anders bei der Abbildung eines unmagnetischen Körpers im magnetischen Felde, sei es durch thermische Eigenemisson oder durch Fremderregung der Emission. Die Oberflächenbeschaftenheit des Objektes verzerrt das magnetische Feld der Abbildungslinie nicht. Die Abbildung in regelmäßig krummlinige Zentralprojektion der Linse wird nicht gestört. Es kann also zu einer korrekten Abbildung auch kleinster unebener Flächen-

elemente kommen, sofern die geradlinige Elektronenemission hinreichend gleichmäßig diffus ist und das magnetische Feld am Objekt so schwach ist, daß es nur Strahlen sammelt, die von Anfang an auf die Linse gerichtet waren, wie in der Lichtoptik.

Die Grenzen mikroskopischer Abbildbarkeit, die bei optischen Verfahren durch die Wellenlänge bedingt sind, liegen bei Elektronenabbildungen ganz analog in der Krümmung der Anfangsbahn. Sobald das krumme Stück der Anfangsbahn vergleichbar wird mit der Größe des abzubildenden Flächenelements, insbesondere einer Höhlung, entsteht eine Bildverzerrung, die die Analyse des Bildes unmöglich macht, weil sie unkontrollierbar ist (Unbestimmtheitsrelation).

Endlich können mittels Elektronenprojektion ebenso wie lichtoptisch nur dann photographisch getreue Bilder gleichmäßig glühender Körper aus homogenem Material (Metalldrähte) mittels ihrer eigenen Strahlung erzeugt werden, wenn die Intensität der von jedem Flächenelement emittierten Bündel von der Neigung gegen die Projektionsrichtung abhängig ist, so daß die einzelnen Flächen ihrer Intensität nach im Bilde differenziert und gegenseitig abgegrenzt erscheinen. Sie dürften demnach keine Winkelverteilung der Emission aufweisen, die dem Lambertschen Kosinusgesetz entspricht. Anderenfalls würden alle körperlichen Einzelheiten ebenso verschwinden wie bei einem glühenden Draht von der Art der in Fig. 1 bis 3 abgebildeten, wenn eine merkliche gegenseitige Beleuchtung der Fazetten nicht stattfinden könnte.

Diese Bedingung der gleichmäßig diffusen Emission ist aber bei Glühdrähten nicht annähernd erfüllt. Die beschriebenen Aufnahmen beweisen vielmehr eine typische Krateremission in unregelmäßigen Garben, die um so deutlicher in Erscheinung tritt, je schwächer der Draht glüht.

Eine weitere Ergänzung zu den eingangs erwähnten Mitteilungen ist aus Fig. 8 zu entnehmen, die einen Querschnitt des Zylinderfeldes um den Glühdraht darstellt. Sie erläutert, warum die im Längsschnitt des Zylinderfeldes so stark auftretenden schiefen Elektronenbahnen sich in den Querschnittsebenen bei gleich schiefer Lage der Kristallfazetten auf die Gestaltung des Lochkamerabildes nur sehr wenig auswirken können.

Am Drahtquerschnitt Ox_0 sind Kristallfurchen K_1K_2 dargestellt. Die Kurven e_1e_2 seien diejenigen aus K_1K_2 austretenden Elektronenbahnen, die durch das im äußeren Zylinder bei S befindliche Diaphragma hindurchtreffen und die größte vorkommende Anfangsabweichung von der Radiusrichtung OR besitzen mögen. Sie ergeben ein Projektionsbild auf der (nicht dargestellten) Projektionsfläche, das erheblich kleiner ist,

als es dem Abstand der Emissionspunkte entspricht. Der Konvergenzwinkel bei S ist etwa halb so groß, als er bei geradliniger Projektion wäre. (vgl. die genauere Darstellung Fig. 10). Alle zwischen den gezeichneten beiden Emissionspunkten liegenden emittierenden Flächenstücke können sich demnach durch S hindurch abbilden, auch wenn die Bahnabweichung im Elektron geringer ist als die gezeichnete Maximaldivergenz von der Radialrichtung. Dagegen ist es nicht möglich, daß Elektronen durch S hindurchtreffen, die unter der genannten Grenzbedingung von Punkten außerhalb der Flächen K_1K_2 kommend durch S hindurchgelangen. Anderenfalls müßten sie noch schiefer emittiert werden, als e_1 und e_2. Da die tatsächlich in den Achsenebenen beobachteten Maximaldivergenzen kleiner sind als die gezeichneten, so ist leicht einzusehen, daß nur ein kleines Flächenstück zwischen K_1 und K_2 sich durch S hindurch projizieren kann. Um die volle Dicke des Drahtes auf dem Projektionsschirm erscheinen zu lassen, müßten auch in der Tangentialrichtung T_1T_2 emittiert werden und außerdem kein Umbiegen der Bahn in die Feldrichtung erfolgen. Das Feld um den Draht wirkt also wie eine ihn umhüllende große Zylinderlinse, deren Brechungsindex nach dem Draht zu stark anwächst und an den Kristallkanten unregelmäßig wird. Denkt man sich ein solches Dielektrikum in das sichtbare optische Gebiet übertragen, so muß der selbstleuchtende Draht in dem durchsichtig gedachten Medium dem Auge bis zur Unkenntlichkeit verzerrt erscheinen.

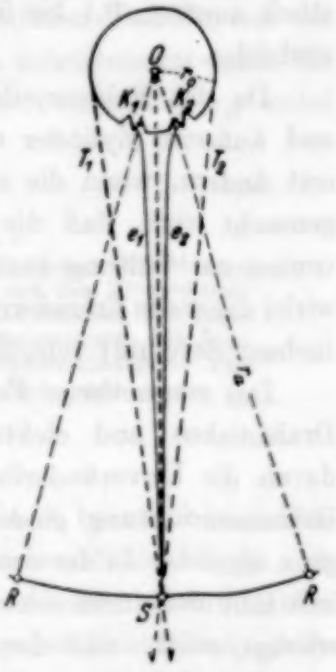


Fig. 8.
Elektronenbahnen e_1 und e_2 von Kristallfazetten k_1k_2 des Glühdrahtes Or_0 durch das Diaphragma S im Anodenzylinder hindurch in eine feldfreie photographische Kamera. Alle von anderen Punkten von Or_0 ausgehenden Elektronen treffen nicht durch S hindurch. Eine korrekte projektive Abbildung des Drahtes kann durch ein solches Lochkameraverfahren demnach nicht erzeugt werden, im Gegensatz zur optischen Emission. Vgl. Fig. 1 bis 7.

In den früheren Arbeiten wurden die Projektionseigenschaften dieser den Draht umhüllenden Feldlinse auf eine in 10 bis 15 mm Entfernung aufgestellte Platte mit mehreren Aufnahmen gezeigt, indem der von dem projizierten Elektron erzeugte Röntgenbrennfleck mittels Lochkamera verzerrungsfrei auf eine photographische Platte entworfen wurde. Zwar ist eine kreuzweise gemusterte Struktur der Bilder vorhanden, aber von einer brauchbaren projektiven Ähnlichkeit kann nicht gesprochen werden.

Bei allen wiedergegebenen Aufnahmen betrug das Potential des Drahtes gegenüber der geerdeten Diaphragmaplatte 20 bis 50 kV und die Stromstärke, die von dem einige Millimeter langen emittierenden Drahtstück ausging, 0,1 bis 0,5 mA. Raumladungen konnten sich daher nicht ausbilden.

Da die Feldverteilung von der Potentialdifferenz zwischen Draht und äußerem Zylinder unabhängig ist, können die erzeugten Bilder sich erst ändern, wenn die relativ sehr hohe Feldstärke am Draht so gering gemacht wird, daß die thermische Emissionsgeschwindigkeit der Elektronen zur Geltung kommt. Wesentlich günstiger für die Abbildbarkeit wirkt daher die Fremderregung der Emission durch Bestrahlung des Drahtes, insbesondere mit schnellen Elektronen.

Das magnetische Feld des Glühdrahtes kann bei den hier benutzten Drahtdicken und elektrischen Feldstärken vernachlässigt werden, wie durch die Unveränderlichkeit der Projektionsbilder bei Umkehrung der Heizstromrichtung eindeutig bewiesen wurde. Auch die Tatsache, daß ganz ähnliche Bilder erzeugt werden, wenn man den Draht stromlos und kalt läßt und durch schwache Ionenentladung Kathodenstrahlen am Draht erzeugt, zeigt, daß der Glühstrom sich magnetisch nicht an der Bilderzeugung beteiligt (vgl. Fig. 6).

Berechnung und Konstruktion von Elektronenbahnen im Längsschnitt und im Querschnitt von Zylinderfeldern.

Die rechnerische Behandlung der Bahnkurven läßt sich kaum anders angreifen, als durch gesonderte Behandlung des regelmäßigen Zylinderfeldes um den Glühdraht herum und des kleinen eingeschmiegten Be-Beschleunigungsfeldes, aus dem das Elektron anfänglich senkrecht zur emittierenden Kristallfazette austritt, also im allgemeinen schief zur Zylinderachse und zu den Radien, die es beim Austritt passiert.

In Fig. 9 ist der Querschnitt des Drahtes mit einer schematischen Kristallfurche dargestellt. Die Niveaulinien schmiegen sich in die Furche ein. Die vierte möge schon vollkommen Zylindergestalt angenommen haben, was in Wirklichkeit wegen der übertrieben groß dargestellten Furche nur unvollkommen erfüllt wäre.

Gleichgültig, welche Niveaulinie man von innen gerechnet als erste praktisch nicht mehr deformierte ansehen will, alle aus der Furche emittierten Elektronen passieren die gewählte Niveaufläche mit der gleichen Radialgeschwindigkeit, wie die an beliebiger anderer Stelle des Glühdrahtes emittierten, wenn die Austrittsgeschwindigkeiten aus dem Metall zu ver-

nachlässigen sind, denn sie haben die gleiche Potentialdifferenz durchlaufen. Der Unterschied der Emission besteht lediglich in der Abweichung der Bahn von der Radialrichtung.

Man kann daher für die Berechnung der äußeren Bahnkurven die Drahtoberfläche mit ihren Furchen und Fazetten substituieren durch die in der Fig. 9 gekennzeichnete äußere zylindrische Niveaufläche r_i, wobei

Fig. 9.
Schematischer Querschnitt eines Glühdrahtes mit einer Kristallfurche und dem Niveaulinienbild in nächster Nähe des Drahtes. Die punktierte Linie zeigt schätzungsweise die Bahn eines mit der Anfangsgeschwindigkeit Null emittierten Elektrons.

zu beachten ist, daß auch der eigentliche Drahtradius r_0 bei stark kristallinischer Natur des Drahtes nur ein geschätzter Mittelwert sein könnte. Es ist naheliegend, den substituierten Radius um einen bestimmten Bruchteil des mittleren Drahtradius unter Berücksichtigung der Kristallzackenhöhe größer zu wählen, und zwar so wenig als möglich, denn gerade in nächster Nähe des Drahtes ist die festzustellende Krümmung der Bahnkurven am größten. Daß sie im Innern der Furchen gleichfalls groß sein muß, wenn diese die in Fig. 9 skizzierte Gestalt haben, ist evident. Auf eine Berechnung der Kurven in den Furchen muß aber wegen der Unsicherheit ihrer Gestalt und insbesondere wegen der nicht meßbaren Abrundung der außen liegenden Kanten verzichtet werden.

Ebensowenig ist es umgekehrt möglich, aus der Form der außerhalb des Bereiches der Felddeformation liegenden Kurvenstücke sichere Schlüsse auf die Emissionsrichtung an der eigentlichen Metalloberfläche oder gar auf Form und Größe der Kristallfurchen zu ziehen. Dennoch hat die Berechnung von Elektronenbahnen im ungestörten Zylinderfelde Interesse, da sie, soviel Verfasser in Erfahrung bringen konnte, noch nicht durchgeführt worden ist, auch nicht in den jüngsten Monographien von F. Alberti, 1932, und E. Brüche und O. Scherzer, 1934, (Springer, Berlin).

Die Ablenkungskurve eines mit der Fluggeschwindigkeit v in ein Plattenfeld E_p parallel den ebenen Platten eintretenden Elektrons e/m ist bekanntlich eine gewöhnliche Wurfparabel mit dem Scheitel im Eintrittspunkt des Elektrons:

$$y = \frac{e E_p}{2 m v^2} x^2, \tag{1}$$

oder wenn man die Fluggeschwindigkeit v durch die Voltgeschwindigkeit V ersetzt gemäß:

$$\frac{m v^2}{2} = e V \tag{2}$$

und die Feldstärke durch die Plattenpotentialdifferenz V_d

$$E_p = \frac{V_d}{d}, \tag{3}$$

$$y = \frac{V_d}{4 d \cdot V} \cdot x^2. \tag{4}$$

Analog lautet die Wurfgleichung für den schief unter dem Winkel α in das Plattenfeld eintretenden Elektronenstrahl:

$$y = x \operatorname{tg} \alpha + \frac{e E_p}{2 m v^2 \cos^2 \alpha} x^2, \tag{5}$$

wenn x und y ebenso wie in Gleichung (1) und (2) auf den positiven Achsen des rechtwinkligen Koordinatensystems fortschreiten. Eine Kurve nach Gleichung (1) bzw. (4) ist in Fig. 10 rechts eingetragen, wobei die positive Y-Richtung nach unten, die X-Richtung nach rechts zu denken ist. Der Depressionswinkel α ist von der X-Achse nach unten gerechnet.

Die Flugbahn im Achsenschnitt (Längsschnitt) des Zylinderkondensators r_a/r_i gewinnt man aus den nach einer der obigen Gleichung in ein Cartesisches Netz gezeichneten Kurven einfach dadurch, daß man sie in das logarithmische Niveaunetz des Zylinderfeldes überträgt, wobei man dafür sorgt, daß die Tangenten der Kurve in den Niveauflächen gleichen Potentials in den beiden Potentialnetzen gleiche Neigung besitzen, wie es Fig. 10, rechte Hälfte, zeigt. Das bedeutet, daß für ein Paar äquivalenter Niveauflächen, d. i. für korrespondierende Ordinatenpaare beider Koordinatensysteme die Bedingung erfüllt sein muß:

$$\frac{\mathrm{d}\eta}{\mathrm{d}\xi} = \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}. \tag{6}$$

Diese Transformation stützt sich auf die potentialtheoretische Tatsache, daß das fliegende Elektron in korrespondierenden und äquivalenten Potentialschichten (V_n = const bzw. $V_n - V_{n+1} = \Delta V$ = konst) eines beliebigen elektrischen Feldes die gleiche Ablenkung $\Delta \alpha$ erfährt, wenn es unter gleichem Glanzwinkel α und mit gleicher Geschwindigkeit v in die Teilschicht eintritt, unabhängig von der Schichtdicke, also unabhängig von den Koordinaten des Feldnetzes. Die dem Snelliusschen Gesetz analoge Fundamentalgleichung der Elektronenoptik, die aus der Newtonschen

korpuskularen Lichttheorie übernommen wurde und eine Richtungsgleichung ohne Koordinaten darstellt, also für beliebig dicke Niveauschichten gegebener Potentialdifferenz gilt, zeigt das ohne weiteres:

$$n = \frac{v}{v_0} = \frac{\cos \alpha_0}{\cos \alpha} = \left(1 + \frac{V}{V_0}\right)^{1/2}, \tag{7}$$

worin α_0 und α die Bahnneigung gegen das Eintritts- bzw. Austrittsniveau darstellt, V_0 das gesamte von der Ruhestellung bis zur Erreichung des Eintrittsniveaus durchlaufene Potentialgefälle und V das in der Schicht durchlaufene Gefälle.

Auch mit Hilfe dieser Gleichung kann man demnach die vollständige Bahn des Elektrons in einem in verschieden dicke und auch beliebig krumme Schichten gleicher Potentialdifferenz ΔV unterteilten elektrischen Felde durch numerische Integration in einfacher Weise gewinnen, indem man in der Ableitung von Gleichung (7) $\cos \alpha_0$ eliminiert und zu endlichen Differenzen übergeht:

$$\Delta (\cos \alpha) = -\frac{\cos \alpha \cdot \Delta V}{2 (V + V_0)}, \tag{8}$$

wobei ΔV = konst mit V identisch wird und genügend klein gegenüber der Potentialdifferenz des ganzes Feldes zu setzen ist. In Netzen mit gekrümmten Niveaulinien, z. B. im Querschnitt des Zylinderfeldes, kommt zu jedem nach (8) berechneten Ablenkungswinkel α noch der Neigungswinkel β der beiden zugehörigen Niveautangenten in den Ein- und Austrittsstellen des Elektrons (oder in einer zwischen beiden liegenden Stelle) hinzu (Fig. 10, links).

Im vorliegenden Falle soll der Hinweis auf diese auch für räumliche Bahnkurven allgemein gültige Konstruktion der Flugbahn nur als Beweis für die Richtigkeit der obigen graphischen Paralleltransformation dienen, denn wenn (8) auf jedes Niveaunetz angewendet werden kann und alle gesuchten Kurven ergibt, so muß auch jede so gewonnene Kurve direkt in die übrigen Netze übertragen werden können. Ist also eine der Bahnen samt ihrem Potentialnetz und den Dimensionen des Kondensators bekannt, so kann man die anderen dadurch gewinnen, daß man die zugehörigen Feldnetze mit äquivalenter V-Teilung zeichnet und dann die graphische Paralleltransformation ausführt.

Ist keine der Kurven bekannt, so ist es ein leichtes, sich eine von ihnen in strenger Lösung zu verschaffen, die gewöhnlichen Wurfparabeln nach (1), (4) und (5) im ebenen Plattenkondensator, und diese als Schlüsselkurve für die Paralleltransformation in das vorgegebene andere Niveaunetz, im vorliegenden Falle das des Zylinderfeldes zu benutzen.

Der logarithmische Feldverlauf eines außen geerdeten Zylinderkondensators in der Radialrichtung η ist durch die Gleichung gegeben:

$$\frac{V_\eta}{V_i} = \frac{\ln \frac{r_a}{\eta + r_i}}{\ln \frac{r_a}{r_i}}, \tag{9}$$

r_a = Radius des inneren Zylinders, r_i = Radius des äußeren Zylinders = 1 gesetzt, V_i = Potential des inneren Zylinders, η = Abstandsvariable vom Mantel des inneren Zylinders gemessen, V_η = Ortspotential im Abstand η.

Die entsprechende Formel für den Parallelplattenkondensator lautet: wenn y und V_y die entsprechenden Werte sind:

$$\frac{V_y}{V_i} = 1 - \frac{y}{r_a - r_i}, \tag{10}$$

aus (6), (9) und (10) ergibt sich, wenn $r_i = 1$ gesetzt wird, die Niveauskale des logarithmischen Feldes:

$$\eta = e^{y \frac{\ln r_a}{r_a - 1}} - 1. \tag{11}$$

Die transformierte Kurve ist keine Parabel, wie man aus den Grenzfällen ersehen kann. Läßt man r_i bei konstant gehaltenen $r_a - r_i$ unendlich klein werden, so wird die ξ: η-Kurve eine Gerade parallel der Tangente an die Ausgangsparabel x/y am äußeren Zylinder mit einer sehr kleinen scharfen Anfangskrümmung. Wäre sie eine Parabel, so müßte sie sich der Y-Achse beliebig nähern.

Insbesondere ist die Wurfweite des Elektrons bei verschiedener Verteilung der Niveauflächen zwischen zwei Kondensatorplatten gleicher Potentialdifferenz verschieden. Sie ist am größten, wenn das Elektron vom äußeren Zylinder zum inneren fliegt und wenn letzterer sehr klein im Verhältnis zum äußeren ist, und am kleinsten im ungekehrten Falle, gleiche Anfangsgeschwindigkeit und Anfangsneigung vorausgesetzt. Im ersteren Falle durchfliegt das Elektron größtenteils einen feldfreien Raum geradlinig in der Anfangsrichtung und biegt erst in nächster Nähe des inneren Zylinders in scharfer Krümmung um (Meteorfall), im zweiten Falle biegt es sofort nach der Emission am inneren Zylinder scharf nach dem Lot zu um und fliegt in dieser weit von der Anfangsrichtung abweichenden Richtung geradlinig weiter, sobald es aus dem ganz um den inneren Zylinder konzentrierten Felde heraus ist.

Bei der beschriebenen graphischen Transformation entsteht also durch Übertragung einer in Cartesischen Koordinaten gezeichneten Kurve in ein logarithmisches Netz die gesuchte Flugbahn, bezogen auf die natürlichen (Cartesischen) Koordinaten.

Es ist fast ebenso einfach, die Eintragung der für jedes r_i/r_a besonders zu zeichnenden logarithmischen Niveauskale durch numerische Integration zu ersetzen und die gesuchte Kurve rein analytisch zu tabellieren. Löst man Gleichung (5) nach x auf und setzt den elektrischen Parameter

$$\frac{e E_p}{2 m v^2} = C,$$

so nimmt (5) die Form an:

$$x = \frac{\cos^2\alpha}{2C}\sqrt{y\frac{4C}{\cos^2\alpha} + \operatorname{tg}^2\alpha} - \frac{\cos\alpha\sin\alpha}{2C}. \tag{12}$$

Gleichung (11) und (12) nach y differentiiert und in (6) eingeführt ergibt:

$$\mathrm{d}\xi = \mathrm{d}\eta\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}y} = \frac{\ln\frac{r_a}{r_a-1}\cdot e^{y\frac{\ln r_a}{r_a-1}}\mathrm{d}y}{\sqrt{y\frac{4C}{\cos^2\alpha} + \operatorname{tg}^2\alpha}}. \tag{13}$$

Unterteilt man das Plattenfeld in genügend viele (10 bis 100) gleich große Intervalle Δy, so kann aus den gewonnenen $\Delta\xi$ des Zylinderfeldes jeder Wert ξ durch Summenbildung erhalten werden.

Der Ausdruck für $\mathrm{d}\eta$ im Zähler von (13) wird besser ersetzt durch die einfache Differenz $\eta_n - \eta_{n-1}$ nach (11), und entsprechend $\mathrm{d}y$ durch Δy, so daß (13) die Form annimmt:

$$\Delta\xi = \frac{e^{y_n\frac{\ln r_a}{r_a-1}} - e^{y_{n-1}\frac{\ln r_a}{r_a-1}}}{\sqrt{y_n\frac{4C}{\cos^2\alpha} + \operatorname{tg}^2\alpha}}, \tag{14}$$

wenn $\Delta y = 1 = r_i$ gesetzt wird, was eine meist ausreichende Niveau-Unterteilung des Zylinderfeldes bedeutet. Anderenfalls ist $\Delta y = \text{const}$ von (13) beizubehalten.

Die Fig. 10 zeigt eine solche 10stufige Auswertung bei $r_a/r_1 = 11/1$. Die η-Werte ergeben sich direkt aus (11).

Etwas mehr Mühe macht diese Tabellierung der Bahn im Querfeld des Zylinderkondensators, da es von einer Zentralkraft erzeugt wird, deren

Geschwindigkeitskomponente $v_0 \cos\alpha$ nicht konstant ist wie bei der Parallelkraft des Zylinderlängsfeldes. Der Wert von α muß in Gleichung (14) als Funktion von y behandelt werden. Für die erste Niveauschicht Δy_1 ist α wie oben die Anfangsneigung, in der zweiten Niveauschicht bekommt sie den Wert $\alpha_1 + \beta_1$, wo $\operatorname{tg}\beta_1 = \dfrac{\Delta\xi_1}{\Delta\eta_1}$ analog der obigen Lösung mit Hilfe von (8), usw.

Die Summe der $\Delta\xi$-Werte ist nicht als Gerade zusammenzufügen, sondern als unterbrochene Polygontreppe, wie Fig. 10, linke Hälfte, zeigt.

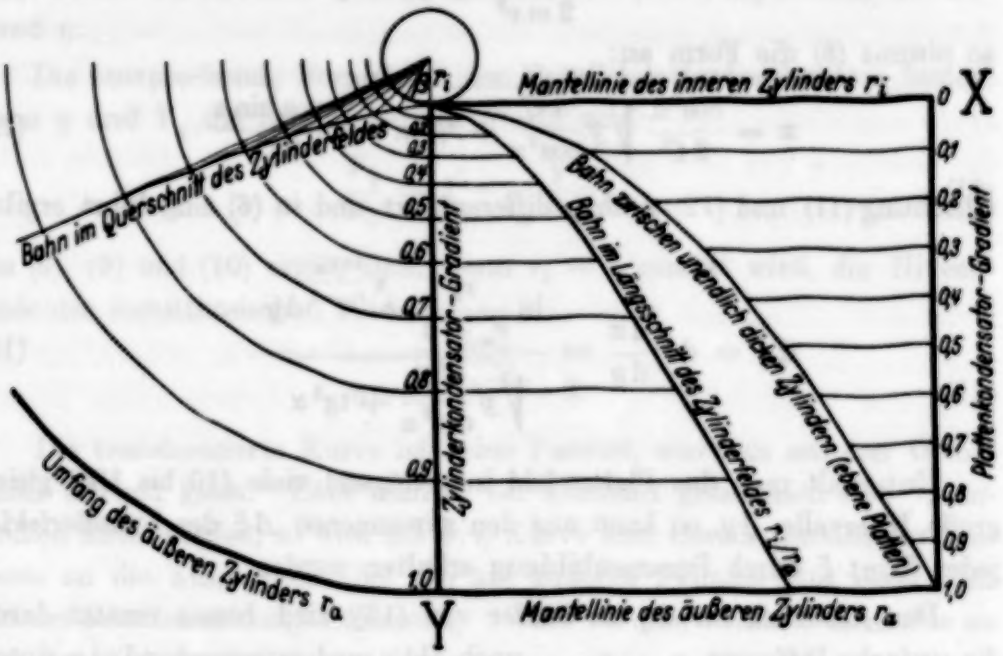


Fig. 10.

Die $\Delta\eta$-Werte sind identisch mit den obigen im Längsfeld und bilden die Radiusvektoren des Koordinatensystems.

So einfach und wichtig die obigen Verhältnisse sind, so wenig ist es gelungen, die gezeichneten parabelähnlichen Kurven in geschlossener analytischer Form darzustellen.

In Anbetracht der Wichtigkeit des Problems für die Elektronendynamik mögen die Ansätze bis zur tabellarischen Auswertung kurz behandelt werden.

Zunächst möge der Fall des streifenden Austritts des Elektrons aus dem inneren Zylinder parallel der Zylinderachse (horizontaler Wurf) behandelt werden. Die Bezeichnung ist die gleiche wie oben. Wenn E_i die elektrische

Feldstärke am inneren Zylinder und $y + r_i$ den Abstand von der Achse des inneren Zylinders bedeutet, so ist

$$\frac{d^2 y}{d t^2} = \frac{e E_i}{m} \cdot \frac{r_i}{y + r_i}, \tag{15}$$

$$\frac{d x}{d t} = x_0', \tag{16}$$

$$\frac{d y}{d t} = v_y, \tag{17}$$

$$v_y^2 = 2 \int_0^y \frac{e E_i r_i}{m} \frac{d y}{y + r_i} = \frac{2 e E_i r_i}{m} \ln \frac{y + r_i}{r_i} + C_1, \tag{18}$$

wobei $C_1 = v_{0y}^2$ die Anfangsgeschwindigkeit in der Y-Richtung bedeutet[1]). Da für streifenden Austritt $v_{0y} = 0$ ist, so ergibt sich aus (18):

$$t = \int_0^y \frac{d y}{\sqrt{\frac{2 e E_i}{m} \cdot \ln \frac{y + r_i}{r_i}}}, \tag{19}$$

und mit (16) die Bahngleichung:

$$x = \frac{x_0'}{\sqrt{\frac{2 e E_i r_i}{m}}} \int_0^y \frac{d y}{\sqrt{\ln \frac{y + r_i}{r_i}}}. \tag{20}$$

Wählt man $r_i = 1$ und verwendet die Substitution

$$\ln (y + 1) = z^2,$$

so erhält man:

$$x = \frac{2 x_0'}{\sqrt{\frac{2 e E_i}{m}}} \int_0^{\sqrt{\ln (1 + y)}} e^{z^2} d z. \tag{21}$$

Das Integral läßt sich in geschlossener Form nicht darstellen. Man findet jedoch die numerischen Werte des bestimmten Integrals $\int e^{z^2} d z$

[1]) Gleichung (18) stellt den Energiesatz dar, wenn man sie mit $m/2$ multipliziert und

$$E_i r_i \cdot \ln \frac{y + r_i}{r_i} = V_i - V$$

einführt. Man kann demnach auf ihre Entwicklung aus (15) und (17) auch verzichten.

z. B. in den Funktionentafeln von Jahnke und Emde[1]), die die Werte des Integrals von $z = 0$ bis $z = 2$ enthalten, also von $y = 0$ bis $y = 53{,}7$.

Eine angenäherte Lösung von (20) ist für kleine Werte von y mit Hilfe der beiden ersten Glieder der Reihe $\ln(y+1)$ möglich, wenn man wiederum $r_i = 1$ setzt:

$$x = \frac{x_0'}{\sqrt{\frac{e\,E_i}{m}}} \int_0^y \frac{\mathrm{d}\,y}{\sqrt{2y - y^2}} = \frac{x_0'}{\sqrt{\frac{e\,E_i}{m}}} \arcsin(y-1) + C_2^1. \tag{22}$$

Da für $y = 0$ $x = 0$ ist, so folgt

$$C_2^1 = \frac{x_0'}{\sqrt{\frac{e\,E_i}{m}}} \frac{\pi}{2}$$

und

$$y = 1 - \cos\left(\frac{x}{x_0'}\sqrt{\frac{e\,E_i}{m}}\right). \tag{23}$$

Im Falle des nicht streifenden Austritts der Elektronen aus dem Glühdraht (schräg nach unten gerichteter Wurf), der für Glühdrähte allein in Frage kommt, ist die Anfangsgeschwindigkeit v_{0y} nicht gleich Null. Dann ist:

$$x = x_0' \int_0^y \frac{\mathrm{d}\,y}{\sqrt{v_{0y}^2 + \frac{2e}{m} E_i r_i \ln\frac{y + r_i}{r_i}}}. \tag{24}$$

Wählt man auch hier $r_i = 1$ und bezeichnet

$$\frac{v_{0y}^2\, m}{2\,e\,E_i} = k. \tag{25}$$

so erhält man:

$$x = \frac{x_0'}{\sqrt{\frac{2\,e\,E_i}{m}}} \int_0^y \frac{\mathrm{d}\,y}{\sqrt{k + \ln(1+y)}}. \tag{26}$$

Durch Anwendung der Substitution

$$k + \ln(1+y) = z^2$$

[1]) E. Jahnke und F. Emde, Funktionentafeln, Teubner 1933, S. 106.

ergibt sich wiederum eine Lösung von der Form (21):

$$x = \frac{2\,x_0'\,e^{-k}}{\sqrt{\frac{2\,e\,E_i}{m}}} \int_{\sqrt{k}}^{\sqrt{k+\ln(1+y)}} e^{z^2}\,\mathrm{d}\,z. \tag{27}$$

Im Querfeld des Zylinderkondensators gilt bei streifendem (tangentialem) Austritt des Elektrons aus dem Glühdraht bzw. aus der substituierten genauen Zylinderoberfläche des Drahtes in Polarkoordinaten r/φ:
nach dem Flächensatz:

$$r^2\,\varphi' = A, \tag{28}$$

nach dem Energiesatz:

$$r'^2 + r^2\,\varphi'^2 + a \cdot \ln r = B, \tag{29}$$

wenn A, B und a folgende Bedeutung haben:

$$A = r_i\,v_0 \cos\alpha_0 \qquad a = \frac{2\,e}{m}\,\frac{V_i}{\ln\frac{r_a}{r_i}},$$

$$B = v_0^2 + a \cdot \ln r_i = v_0^2 + \frac{2\,e\,V_i}{m} \cdot \frac{\ln r_i}{\ln\frac{r_a}{r_i}}.$$

Aus (28) und (29) erhält man die Differentialgleichung der Bahn:

$$\mathrm{d}\,\varphi = \frac{A\,\mathrm{d}\,r}{r^2\sqrt{B - \frac{A^2}{r^2} - a \cdot \ln r}}. \tag{30}$$

Hierin $\varrho = 1/r$ eingeführt gibt:

$$\varphi = -A \int \frac{\mathrm{d}\,\varrho}{\sqrt{B - A^2\,\varrho^2 + a \cdot \ln\varrho}}. \tag{31}$$

Auch für dieses Integral gibt es keine Lösung in geschlossener Form. Mit der zuerst behandelten graphisch-numerischen Auswertung der Bahnkurven wird man wohl immer am schnellsten und genauesten zum Ziele kommen.

Bei allen Rechnungen ist angenommen, daß die aus der eigentlichen Drahtoberfläche austretenden Elektronen keine merkliche Geschwindigkeit gegenüber der durch die Feldbeschleunigung erteilten besitzen. Erst beim Passieren der oben gekennzeichneten substituierten Drahtoberfläche mit dem Radius r_i (Fig. 9) besitzt das Elektron die für die Formeln maßgebende

Anfangsgeschwindigkeit und Anfangsrichtung. Bei einem Draht von gegebener Form und bei gegebenem r_i und r_a sind demnach die Bahnkurven unabhängig vom (nicht zu niedrigen) Potential des Drahtes, wenn der Außenzylinder geerdet ist, wie in den Rechnungen durchgehend angenommen.

Apparatebeschreibung. Die zu den Messungen benutzte Apparatur (Fig. 11) ist in ihrem allgemeinen Aufbau bekannt[1]). Erwähnenswert ist noch, daß die vor etwa 20 Jahren[2]) vom Verfasser begonnene Entwicklung der eigentlichen Entladungsröhre (linke horizontale Rohrhälfte) nebst Aufbaurohren auf der Pumpe und dem Vorvakuumkessel schon vor acht Jahren abgeschlossen werden konnte. Seit 1926 ist auch keine Dimensionsänderung mehr vorgenommen worden, so daß alle neu hinzukommenden Zusatzteile, wie die Elektronenbeugungs- und Brechungskamera der Fig. 11 (rechte Hälfte), Oszillographen, Lenard-Strahlfenster, Spektrographen, Strukturdiagrammkameras usw., auch an die acht Jahre älteren Exemplare unter Benutzung der gleichen Schrauben und Klemmvorrichtungen passen. Da die Metallteile der Röhren wegen ihrer Härte, Rost- und Säurebeständigkeit als praktisch unverwüstlich gelten können, so ist dieser Vorteil für die Institute, die die Röhre besitzen, wichtig. Auch kleine, in der Zwischenzeit erfolgte Dimensionsänderungen der Gaedeschen Stahl-Differentialpumpen störten die Normierung des Stahlverbindungsrohres zur Pumpe nicht. Dieser in Fig. 11 nur teilweise sichtbare Rohrwinkel enthält das Ausfriergefäß aus nichtrostendem Stahl, Glas oder Porzellan, das abnehmbare Regulierventil für Ionenbetrieb und das herausnehmbare große Vierwegeventil ohne Fett und Schliffdichtungen.

Selbst die vom Verfasser vor neun Jahren in die Instituts-Hochvakuumtechnik eingeführte Zinndichtung[3]) sowie die kombinierte Gummi-Metalldichtung konnte bis heute nicht weiter verbessert werden. Gerade von solchen Einzelheiten hängt aber die Zuverlässigkeit und Einfachheit der Benutzung in erster Linie ab. So bedeutete z. B. auch die Einführung mehrerer kleiner Hakenklemmen an der Kathode statt einer großen Mutterschraube einen physikalisch und physiologisch nicht uninteressanten Vorteil, denn vier kleine Schrauben mit unpoliertem und ungefettetem Gewinde üben mehr als zehnmal so großen Druck aus als eine Schraube vom 20fachen Durchmesser bei gleicher Ganghöhe und gleicher Rauhigkeit der Gewindegänge,

[1]) H. Seemann, Ergebnisse d. techn. Röntgenkde. **3**, 80—97, 1933. — [2]) H. Seemann, Ann. d. Phys. **53**, 484, 1917. — [3]) Gegenüber den ohne Quellenangabe verfaßten Darstellungen des Herrn F. Durau (ZS. f. Phys. **89**, 148—151, 1934) wird Priorität in Anspruch genommen.

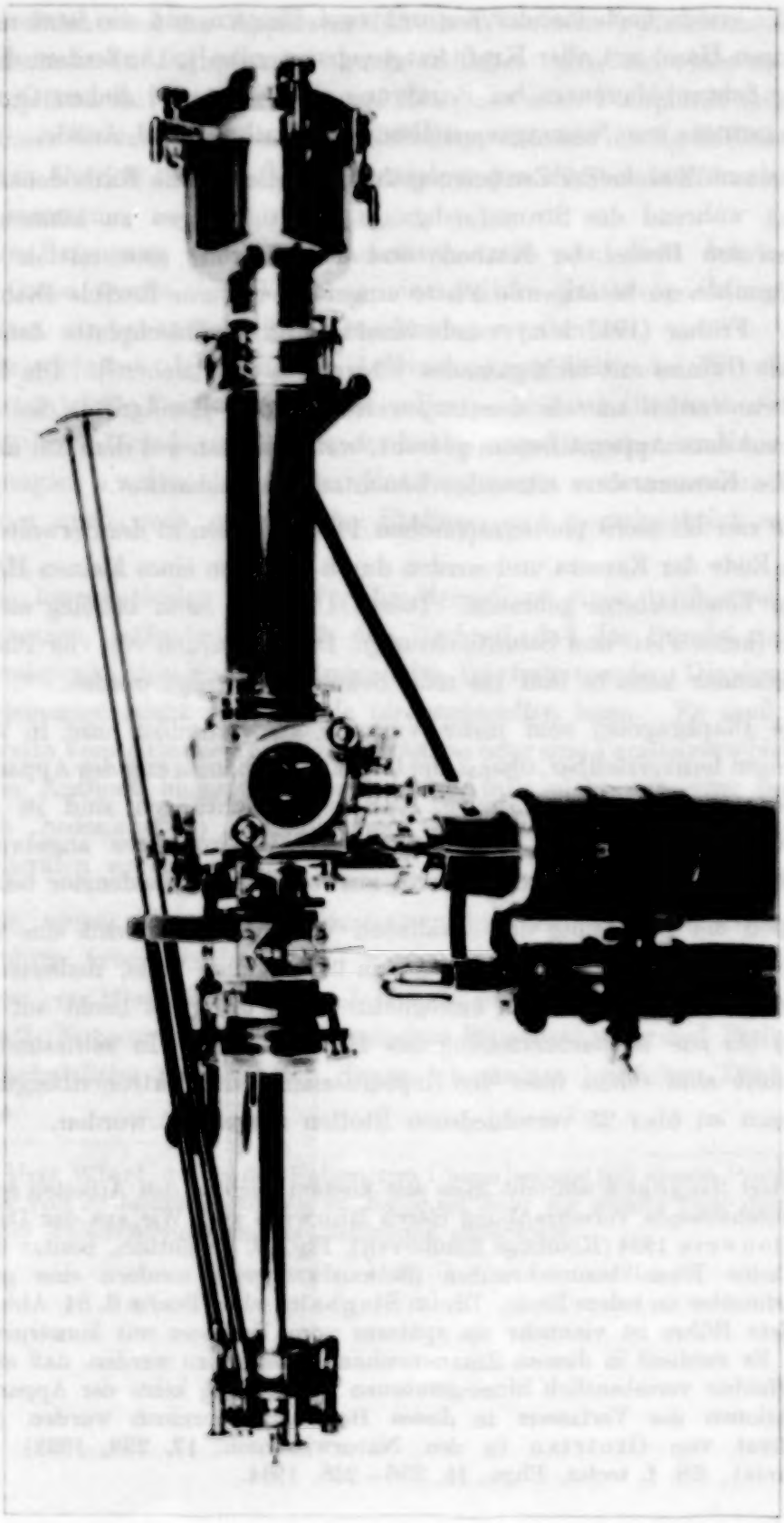


Fig 11.

wenn die ersten nacheinander nur mit zwei Fingern und die letztere mit der ganzen Hand mit aller Kraft festgezogen werden[1]). Außerdem dienen die vier Schraubklammern bei Benutzung eines genügend dicken Gummidichtungsringes zur Neigungsverstellung der Kathode und Anode.

Um zum Zwecke der Zentrierung des Brennfleckes die Kathodenstrahlrichtung während des Stromdurchgangs allseitig neigen zu können, ist zwischen den Deckel der Kathode und das Glasrohr eine mittels zwei Stellschrauben zu betätigende Platte eingefügt, die eine flexible Dichtung besitzt. Früher (1917 l. c.) wurde hierfür eine Wellblechplatte benutzt, heute ist Gummi mit nichtgasenden Überzügen vorzuziehen[2]). Die Stellschrauben werden mittels der langen isolierenden Handgriffe, die oben schräg auf dem Apparat liegen, gedreht, während man auf dem am linken Ende des Kamerarohres sitzenden Leuchtschirm beobachtet.

Die vier bis sechs photographischen Platten sitzen in dem erweiterten rechten Ende der Kamera und werden durch Umlegen eines kleinen Hebels vor den Leuchtschirm gebracht. Dieses Umlegen kann beliebig schnell erfolgen (keine Fett- und Schliffdichtung). Die Exposition von vier Platten hintereinander kann in fünf bis zehn Sekunden erledigt werden.

Die Diaphragmen sind unter Vakuum auswechselbar und in allen Richtungen feinverstellbar, ebenso die Objekte bei Benutzung des Apparates zu Elektronenbeugungsaufnahmen. Diese Vorrichtungen sind in dem würfelförmigen Mittelstück des horizontalen Gesamtrohres angebracht, das auf drei Seiten verschließbare und auswechselbare Glasfenster besitzt.

Durch die Benutzung des erwähnten Vierwegeventils wird eine sehr schnelle Auswechslung aller im Vakuum befindlichen Teile, insbesondere der photographischen Platten, ermöglicht. Man bringt es leicht auf drei Minuten bis zur Wiederherstellung des Hochvakuums. In achtstündiger Tagesarbeit sind schon über 100 Expositionen von Elektronenbeugungsaufnahmen an über 25 verschiedenen Stoffen ausgeführt worden.

---

[1]) Herr Siegbahn schreibt diese seit kurzem auch in den Arbeiten seiner Schule erscheinende Verschraubung Herrn Bouwers zu. Wie aus der Dissertation Bouwers 1924 (Koonings Eindhoven), Fig. 23, ersichtlich, besitzt diese Röhre keine Einzelklemmschrauben (Schraubzwingen), sondern eine große Überwurfmutter an jedem Ende. Die im Siegbahnschen Buche S. 84, Abb. 70, abgebildete Röhre ist vielmehr ein späteres vom Verfasser mit konstruiertes Modell. Es verdient in diesem Zusammenhang erwähnt zu werden, daß außer dieser offenbar versehentlich hineingeratenen Vorrichtung keine der Apparatekonstruktionen des Verfassers in dieses Buch aufgenommen wurden (vgl. das Referat von Grotrian in den Naturwissensch. **17**, 299, 1932). — [2]) J. Obrist, ZS. f. techn. Phys. **15**, 236–238, 1934.

Die Benutzung der Apparatur für die Wierlsche[1]) Elektroneninterferenzmethode an Dämpfen ist durch einfaches Aufsetzen eines zweiten Ausfriergefäßes mit flüssiger Luft und Einsetzen einer Dampfdüse möglich. Auch dieser Wechsel erfordert wenige Minuten, während die Hg-Differentialpumpe in Betrieb bleibt. Öl-Differentialpumpen dürften hierfür nicht in Frage kommen.

Zur Erzeugung von Elektronendiagrammen von nicht kondensierbaren Gasen wurde vom Verfasser eine weitere Zusatzvorrichtung ausgearbeitet, die an anderer Stelle beschrieben werden soll.

Die wichtigste Änderung der Anwendung gegenüber der Wierlschen Apparatur ist die Benutzung nur einer Pumpe und von Glühkathode statt Ionenkathode. Gerade zur Klärung der hierfür ausschlaggebenden Emissionsbedingungen wurden die obigen Untersuchungen unternommen, wobei allerdings auch noch magnetische Einflüsse mit berücksichtigt werden mußten.

Die Ionenkathoden haben für die Herstellung eines durch zwei feste Diaphragmen treffenden Bündels den Nachteil, daß das Bündel sich um den Drehpunkt der Kathode dreht, also bei festsitzenden Diaphragmen im allgemeinen nicht durch beide hindurchtreffen kann. Es muß noch eine zweite Verstellbarkeit eines Diaphragmas oder eine Parallelverschiebbarkeit der Kathode hinzugenommen werden, falls nicht mit einer (grundsätzlich bedenklichen) magnetischen Beeinflussung Bahnkrümmungen hervorgerufen werden sollen.

Die wegen Mangel an Mitarbeitern in längeren Unterbrechungen ausgeführte Arbeit verdankt ihre Fertigstellung der tatkräftigen Unterstützung von Herrn Präsidenten J. Stark, Prof. v. Laue und Geheimrat Aschoff (Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften und Freiburger Wissenschaftliche Gesellschaft), denen ich meinen herzlichen Dank ausspreche.

[1]) Herr Wierl, der an den Folgen von Überarbeitung mit diesen Problemen im Alter von 29 Jahren gestorben ist, hatte ein Jahr vor seinem Tode dem Verfasser die Weiterentwicklung der Erfindung anvertraut.

(Aus dem Forschungs-Institut der AEG.)

Beitrag zur Kenntnis der elektronenoptischen Immersionslinse.

Von E. Hess in Berlin.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Oktober 1934.)

Der Strahlengang durch eine Immersionslinse (Linse eingebettet zwischen Gebiete mit verschiedenem Brechungsindex) wird diskutiert. Eine aus zwei Lochblenden gebildete elektrische Immersionslinse wird auf die Lage von Haupt- und Brennpunkten untersucht. Die Hauptebenen liegen in Übereinstimmung mit den allgemeinen Überlegungen nach der Seite mit kleinem Brechungsindex (Potentials) verschoben.

Unter elektrischer „Immersionslinse" verstehen wir im Gegensatz zu der der Glaslinse entsprechenden „Einzellinse" eine Elektronenlinse, die den Übergang zweier aneinander grenzender Gebiete bildet, in denen der elektronenoptische Brechungsindex konstante, aber verschiedene Werte besitzt[1]) (Fig. 1). Je nachdem, ob das Potential der Bild- oder der Gegenstandseite höher oder niedriger ist, unterscheiden wir eine Beschleunigungslinse (Fig. 2a) oder eine Verzögerungslinse (Fig. 2b). Die erstere hat zunächst eine sammelnde, anschließend eine zerstreuende Wirkung, die letztere verhält sich umgekehrt. Da jede Beschleunigung oder Verzögerung der Elektronen eine Änderung des elektronenoptischen Brechungsindex bedeutet, treten Immersionslinsen in fast jedem elektronenoptischen Strahlengang auf, während sie in der Lichtoptik wenig gebräuchlich sind.

Die Immersionslinsen haben gegenüber den Einzellinsen eine Eigenart, die sie für manche elektronenoptische Anwendungen (z. B. Braunsche Röhre) besonders wichtig erscheinen läßt. Während nämlich bei Einzellinsen mit zwei symmetrisch zur Mittelelektrode gelegenen Elektroden die Hauptebenen symmetrisch zur Mittelelektrode liegen, sind bei Immersionslinsen, auch wenn sie aus zwei gleichen Elektroden bestehen, die Hauptebenen nach der Seite des kleineren Brechungsindex (Potentials) verschoben, wie wir es später noch genauer sehen werden. Der experimentellen Feststellung dieser bisher ohne direkten Beweis aus der lichtoptischen Analogie abgeleiteten Eigenart der Elektronen-Immersionslinse ist vorliegende Arbeit gewidmet.

---

[1]) Über die Definitionen vgl. Brüche-Scherzer, Geometrische Elektronenoptik, Kap. [II, 9]. Berlin 1934.

1. Allgemeines über Immersionslinsen. Aus der Optik wissen wir, daß sich jedes Abbildungssystem — sei es eine Einzel- oder Immersionslinse — im Rahmen der Gaußschen Dioptrik durch die beiden Hauptebenen und Brennebenen darstellen läßt [„Äquivalentlinse" (Fig. 3a)]. Diese Darstellung läßt sich ohne weiteres auf die Elektronenoptik übertragen.

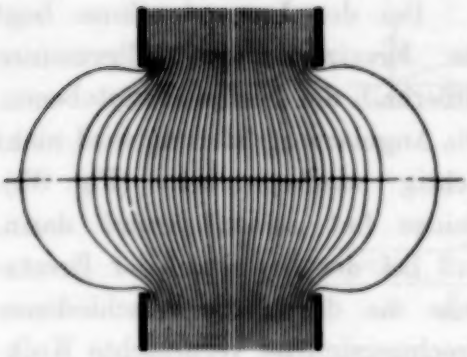


Fig. 1. Immersionslinse.

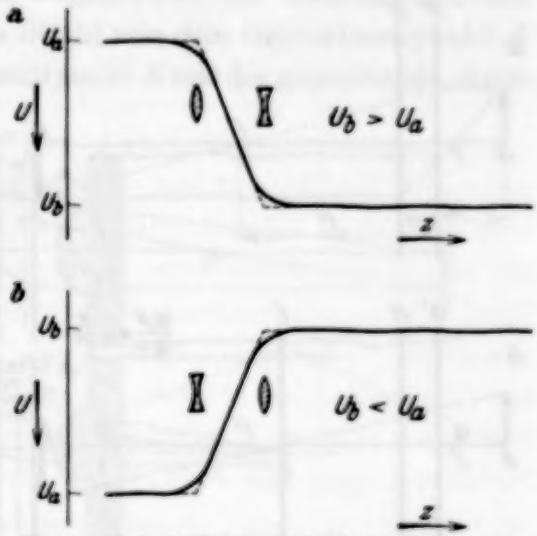


Fig. 2. Potentialverlauf längs der Achse einer elektronenoptischen Immersionslinse (Sammellinse).
a) Beschleunigungslinse.
b) Verzögerungslinse.

Der *experimentellen* Bestimmung der Hauptebenen stehen jedoch im allgemeinen Schwierigkeiten gegenüber, so daß man in der Elektronenoptik versucht hat, mit einfacheren Ersatzschemen auszukommen.

Am einfachsten läßt sich eine elektronenoptische Linse durch die bereits von Johannson[1]) bei dem Immersionsobjektiv benutzte „Ersatzlinse" darstellen. Zur Festlegung dieser Ersatzlinse geht man so vor, daß man entsprechende außerhalb der Achse liegende Gegenstands- und Bildpunkte miteinander durch Gerade verbindet und durch den Schnittpunkt dieser Geraden mit der optischen Achse den Ort der Ersatzlinse definiert (Fig. 3b). Man denkt sich also das gesamte Brechungsfeld bei der Einzel-, aber auch bei der Immersionslinse durch eine dünne Einzellinse ersetzt, zu deren beiden Seiten ein konstanter Brechungsindex herrscht.

Bei der *Einzel*linse liegt die so definierte Ersatzlinse stets zwischen den Hauptebenen und wandert, wenn der Gegenstand vom Brennpunkt

[1]) H. Johannson, Ann. d. Phys. **18**, 385, 1933.

ins Unendliche rückt, von der gegenstandseitigen zur bildseitigen Hauptebene. Die Angularvergrößerung wird durch Benutzung der Ersatzlinse richtig erhalten. Der Unterschied zwischen Ersatzlinse und Äquivalentlinse stellt sich in diesem einfachen Fall folgendermaßen dar: Die „Äquivalentlinse" wird durch *zwei feststehende* Ebenen (Hauptebenen) gegeben. Die Ersatzlinse wird durch *eine* dünne Linse gegeben, die (*variabel*) zwischen den beiden Hauptebenen liegt.

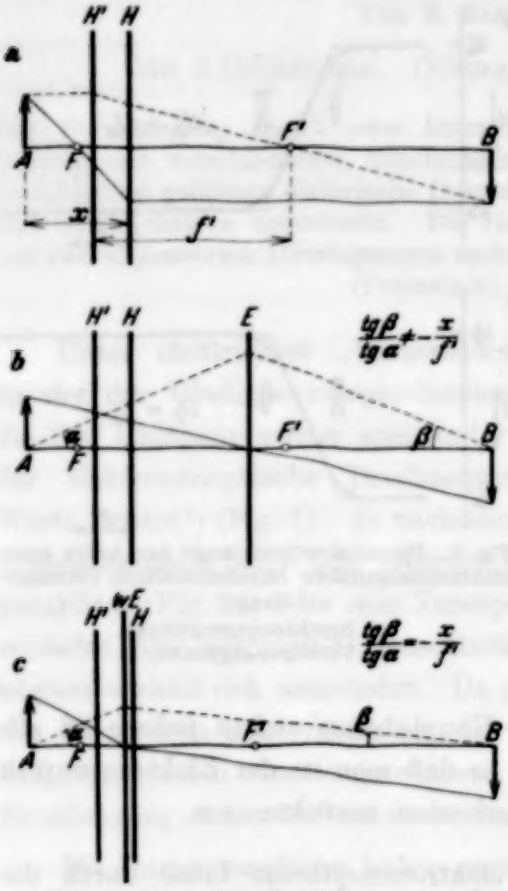


Fig. 3. Lage der Hauptebenen (a), der Ersatzlinse (b), der wahren Ersatzlinse (c).

Bei der Immersionslinse liegt die Ersatzlinse im allgemeinen außerhalb der beiden Hauptebenen. Die Angularvergrößerung wird nicht richtig wiedergegeben (Fig. 3b). Beides hat seinen Grund darin, daß bei der Definition der Ersatzlinse die durch die verschiedenen Brechungsindizes verursachte Knikkung des Mittelstrahles nicht berücksichtigt wurde. Berücksichtigen wir durch eine abweichende Definition die Verschiedenheit der Brechungsindizes (Knickung des Mittelstrahles), so erhalten wir eine wesentlich bessere Darstellung (Fig. 3c). Die neue Ersatzlinse, die wir zum Unterschied von der früheren als „wahre Ersatzlinse" (wE), als „Immersions-Ersatzlinse" oder „Schwerpunktslinse" bezeichnen könnten, liegt nun auch *zwischen* den beiden Hauptebenen und gibt die richtige Angularvergrößerung. Unsere neue Definition der Ersatzlinse stellt also die sinngemäße Erweiterung der früheren Ersatzlinsendefinition für das Gebiet der Immersionslinse dar. Für die „wahre Ersatzlinse" gelten nunmehr die gleichen Unterschiede zur Äquivalentlinse, wie sie oben bei der Einzellinse formuliert wurden.

Wir wollen uns die Verhältnisse bei der Immersionslinse durch Untersuchung eines konkreten optischen Falles noch deutlicher zu machen suchen. Dazu betrachten wir eine dicke Bikonvexlinse mit den Krümmungsradien $r_1 = 10$ mm, $r_2 = -15$ mm und dem Scheitelabstand $d = 10$ mm (Fig. 4)

aus einem Material mit dem Brechungsindex n_2, die sich zwischen Medien mit dem Brechungsindex n_1 und dem Brechungsindex n_3 befindet. Wir konstruieren nun nach den bekannten optischen Regeln[1]) die Hauptebenen HH' des Systems, nachdem wir das Verhältnis der Brechungsindizes als $n_1 : n_2 : n_3 = 1 : 2 : 3$ festgelegt haben. Die Lage der „wahren Ersatzlinse" erhalten wir nach den Regeln über die Konstruktion mit Hauptebenen, indem wir irgendeinen Strahl von dem Gegenstandspunkt A auf der Achse zeichnen, von dem Schnittpunkt S mit der gegenstandseitigen

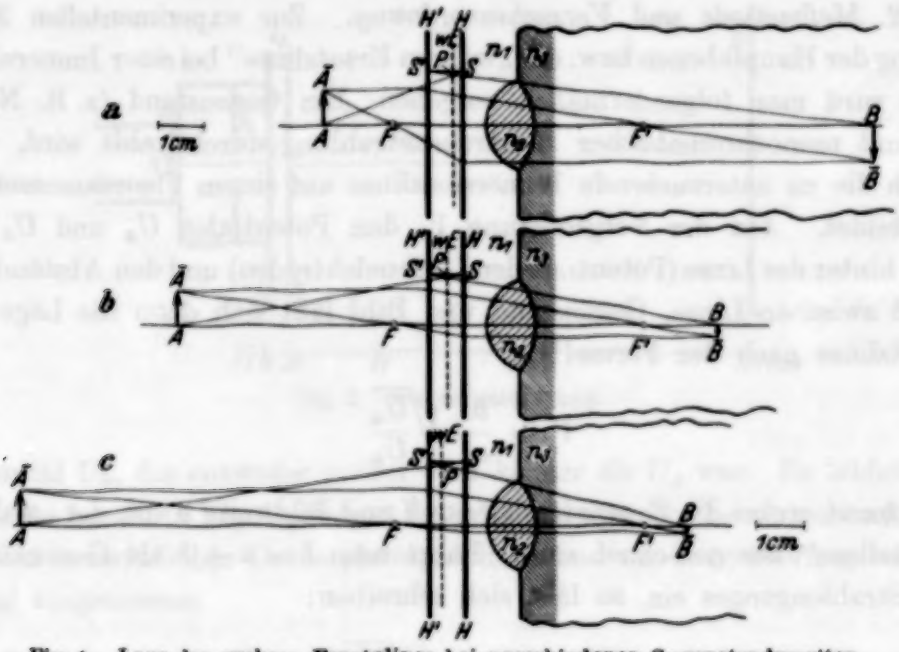


Fig. 4. Lage der wahren Ersatzlinse bei verschiedenen Gegenstandsweiten.
$n_1 : n_2 : n_3 = 1 : 2 : 3$, $r_1 = 10$ mm, $r_2 = -15$ mm, $d = 10$ mm.

Hauptebene H horizontal zur bildseitigen Hauptebene H' nach S' und von S' zum entsprechenden Gegenstandspunkt B weitergehen. Der Schnittpunkt P der Strahlen AS und BS' gibt die Lage der „wahren Ersatzlinse" wE. Unsere drei Teilbilder der Fig. 4 zeigen uns nochmals das bereits früher Ausgeführte:

1. Die Hauptebenen liegen unsymmetrisch zur Linsenmitte, und zwar sind sie zum Gebiet des kleineren Brechungsindex verschoben.

2. Die Ersatzlinse liegt zwischen den Hauptebenen, und zwar wandert sie, wenn sich der Gegenstand vom Brennpunkt F ins Unendliche verschiebt, von der gegenstandseitigen Hauptebene H nach der bildseitigen Hauptebene H'.

[1]) Vgl. M. Born, Optik, § 24. Berlin 1933.

Wir haben bisher den Gegenstand im Gebiet des kleineren Brechungsindex (links in Fig. 4) angenommen. Liegt er im Gebiet des größeren Brechungsindex (rechts in Fig. 4), so gelten offensichtlich dieselben Zeichnungen, nur daß wir jetzt B als Gegenstand und A als Bild aufzufassen haben. Auch jetzt liegen also die Hauptebenen im Gebiet des kleineren Brechungsindex. Vom Gegenstand aus betrachtet bedeutet das aber, daß im ersten Fall die Hauptebenen mit der Ersatzlinse diesseits der Linse, im zweiten Fall jenseits der Linse liegen.

2. Meßmethode und Versuchsanordnung. Zur experimentellen Festlegung der Hauptebenen bzw. der „wahren Ersatzlinse" bei einer Immersionslinse wird man folgendermaßen vorgehen: Ein Gegenstand (z. B. Netz), der mit monochromatischer Elektronenstrahlung durchstrahlt wird, wird durch die zu untersuchende Immersionslinse auf einem Fluoreszenzschirm abgebildet. Aus der Vergrößerung V, den Potentialen U_a und U_b vor bzw. hinter der Linse (Potentiale der Linsenelektroden) und den Abständen a und b zwischen Linse, Gegenstand und Bild läßt sich dann die Lage der Ersatzlinse nach der Formel[1])

$$V = \frac{b}{a} \cdot \sqrt{\frac{U_a}{U_b}} \tag{1}$$

berechnen, wobei die Gegenstandsweite b und Bildweite a von der „wahren Ersatzlinse" aus gerechnet sind. Führt man $l = a + b$ als Gesamtlänge des Strahlenganges ein, so läßt sich schreiben:

$$\frac{l}{a} = 1 + V \sqrt{\frac{U_b}{U_a}}. \tag{2}$$

Über die zu dieser Bestimmung benutzte Apparatur gilt folgendes (Fig. 5): Das abzubildende Netz N aus Nickeldraht von 0,13 mm Stärke hatte eine mittlere lichte Maschenweite von $0{,}28 \times 0{,}28\ \text{mm}^2$. In rund 20 mm Abstand von diesem Netz befand sich ein Elektronenstrahler. Er bestand aus einer planen Oxydkathode K und einem als Kondensor wirkenden Immersionsobjektiv L_1. Auf der anderen Seite des Netzes war in 13 mm Entfernung die zu untersuchende Immersionslinse L_2 aufgestellt. Sie bestand aus zwei parallel ausgerichteten koaxialen Messingscheiben von 1 mm Dicke bei 6 mm lichtem Abstand. Ihre Bohrung betrug 2 mm. Das Bild des Netzes wurde auf einen Fluoreszenzschirm entworfen, der sich in einer Entfernung von 377 mm von dem Netz befand. Alle Elemente

[1]) E. Brüche u. O. Scherzer, a. a. O., S. 173.

des Strahlenganges waren zur einwandfreien Justierung auf einer gläsernen optischen Bank aufgestellt. Das mit flüssiger Luft gekühlte Versuchsgefäß wurde auf Klebevakuum gehalten.

Zum Versuch wurde an die netzseitige Blende des Immersionsobjektivs, an das Netz selbst und an die netzseitige Blende der Immersionslinse das gleiche Potential U_a gelegt. Durch die geometrische Anordnung war dabei sichergestellt, daß an dem Netz selbst keine Linsenwirkungen auftraten. Die schirmseitige Blende und die Schirmumgebung hatten dasselbe

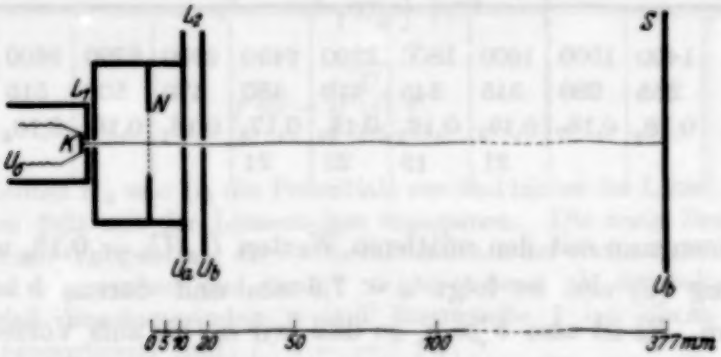


Fig. 5. Versuchsanordnung.

Potential U_b, das entweder größer oder kleiner als U_a war. Es bildet sich dann das bereits in Fig. 1 gezeigte Potentialfeld aus. Die Leuchtschirmbilder wurden in natürlicher Größe photographiert und zur Vergrößerungsbestimmung ausgemessen.

3. Versuchsergebnisse. Die Diskussion der Ergebnisse läßt sich vereinfachen, wenn man berücksichtigt, daß die Strahlengänge umkehrbar sind. Da nun unsere Beschleunigungs- und Verzögerungslinse durch Spiegelung auseinander hervorgehen (Fig. 2), kann man von einer zur anderen übergehen, indem man Gegenstand und Bild vertauscht. Bestimmt man z. B. die *gegenstands*seitige Hauptebene der Verzögerungslinse, so hat man damit gleichzeitig die *bilds*eitige Hauptebene der Beschleunigungslinse, und umgekehrt. Da dem Übergang von der Verzögerungslinse zur Beschleunigungslinse eine Spiegelung aller vorkommenden Punkte entspricht, sieht man, daß die Hauptebenen bei einer der beiden Linsen auf der Seite des kleineren Brechungsindex liegen, wenn dies bei der anderen Linse der Fall ist.

Zur Festlegung der Daten der *Beschleunigungslinse* wurde U_b von 1400 bis 3000 Volt stufenweise geändert. Die zur Erzeugung des schärfsten Bildes notwendigen Potentiale U_a stiegen dabei von 255 bis 540 Volt.

Wie es die Tabelle zeigt, schwankt der Wert für das allein maßgebliche Potentialverhältnis zwischen $0{,}17_8$ und $0{,}19_8$ mit einem mittleren Wert von $0{,}18_5$. Das entstehende Bild wurde nur im mittleren Bereich der Meßspannungen photographiert, da bei kleinen Spannungen das Bild sehr lichtschwach war, bei großen Spannungen andere Störungen auftraten. Die ermittelten Vergrößerungen schwanken zwischen 19- und 21fach, wie es ebenfalls die Tabelle zeigt.

Tabelle 1. $l = a + b = 377$ mm.

U_b Volt . .	1400	1500	1600	1800	2200	2450	2600	2700	2800	2900	3000
U_a Volt . .	255	280	316	345	410	430	470	500	515	530	540
$U_a : U_b$ . .	$0{,}18_2$	$0{,}18_7$	$0{,}19_8$	$0{,}19_2$	$0{,}18_6$	$0{,}17_8$	$0{,}18_1$	$0{,}18_5$	$0{,}18_4$	$0{,}18_5$	$0{,}18_0$
V			21	19	21	21					

Geht man nun mit den mittleren Werten $U_a/U_b = 0{,}18_5$ und $V = 20$ in Gleichung (2) ein, so folgt $a = 7{,}6$ mm und daraus $b = 377 - 7{,}6 = 369{,}4$ mm. Es ist also $b \gg a$, so daß wir a [bis aufs Vorzeichen[1])] als die gegenstandseitige Brennweite f ansehen können. Wir erhalten also $f = -7{,}6$ mm.

Bei der *Verzögerungslinse* wurde entsprechend vorgegangen. U_a wurde von 1400 bis 3000 Volt geändert, wobei U_b von 255 auf 540 Volt stieg. Mit einem mittleren Wert von $U_a/U_b = 5{,}4_2$ und $V = 29{,}8$ ergibt sich $a = 27$ mm und somit $b = 350$ mm. Wenn auch in diesem Fall b nicht mehr so groß gegen a ist wie bei der Beschleunigungslinse, so kann man trotzdem a noch mit guter Annäherung der gegenstandseitigen Brennweite gleichsetzen. Diese ist aber mit der bildseitigen Brennweite f' der Beschleunigungslinse identisch, so daß die zweite Brennweite $f' = 27$ mm wird.

Die Größe a gibt nach den Ausführungen des Abschnitts 1 die Entfernung der wahren Ersatzlinse vom Gegenstand an. Da diese Ersatzlinse im Falle, daß $b \gg a$ ist, mit der gegenstandseitigen Hauptebene zusammenfällt, so können wir die Lage der Hauptebenen sofort angeben. Im Falle der Beschleunigungslinse ist der Gegenstand 17 mm von der Linsenmitte entfernt, die gegenstandseitige Brennweite ist 7,6 mm; die gegenstandseitige Hauptebene H liegt also im Gebiet des kleineren Brechungsindex um

[1]) f = gegenstandseitige, f' = bildseitige Brennweite. Nach üblichem Gebrauch bezeichnen wir die Brennweiten als positiv, wenn der Brennpunkt in der Richtung der einfallenden Strahlung vom zugehörigen Hauptpunkt entfernt liegt.

$17 - 7{,}6 = 9{,}4$ mm von der Linsenmitte entfernt. Bei der Verzögerungslinse liegt der Gegenstand in den gleichen Entfernungen von der Linsenmitte; ihre gegenstandseitige Hauptebene, d. h. die bildseitige Hauptebene H' der Beschleunigungslinse, liegt um $27 - 17 = 10$ mm von der Linsenmitte, und zwar wieder im Gebiet des kleineren Brechungsindex.

Theoretisch sind die Brennweiten einer Immersionslinse für kurze Linsen gegeben durch

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{f'} &= \frac{3}{16\sqrt{U_b}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{U'^2}{\sqrt{U^3}}\,\mathrm{d}z; \\ f &= -\sqrt{\frac{U_a}{U_b}}\,f'. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Dabei bedeuten U_a und U_b die Potentiale vor und hinter der Linse, $U' = \mathrm{d}U/\mathrm{d}z$; die z-Achse fällt mit der Linsenachse zusammen. Die erste Beziehung wurde von Scherzer[1]) abgeleitet; die zweite läßt sich aus der ersten durch Vertauschung von a und b gewinnen und besagt nichts anderes als die bekannte optische Formel, daß Brechungsindex n und Brennweite f bei einem Linsensystem einander proportional sind: $f : n = -f' : n'$.

Das Integral in (3) läßt sich graphisch auswerten[2]) und ergibt

$$f'_{\mathrm{th}} = 21 \text{ mm}, \quad f_{\mathrm{th}} = -9 \text{ mm},$$

gegenüber den experimentellen Werten

$$f' = 27 \text{ mm}, \quad f = -7{,}6 \text{ mm}.$$

Wenn man berücksichtigt, daß die Voraussetzung einer kurzen Linse hier nicht mehr erfüllt ist, so daß also die theoretischen Werte nur als Näherungswerte zu betrachten sind, wird man eine bessere Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie gar nicht erwarten können.

Wir sehen also, daß unsere eingangs aus optischen Betrachtungen hervorgegangene Aussage, daß die Hauptebenen nach der Seite des kleineren Brechungsindex verschoben sind, auch für die elektronenoptische Immersionslinse richtig ist[3]). Aus den angegebenen Zahlenwerten sieht man ferner, daß bei der Immersionslinse bildseitige und gegenstandseitige Hauptebene

[1]) O. Scherzer, ZS. f. Phys. **80**, 193, 1933; vgl. auch E. Brüche u. O. Scherzer, a. a. O., Kap. [III, 7]. — [2]) Für die Berechnung der Brennweiten nach (3) bin ich Frl. Dipl.-Ing. L. Odrich zu Dank verpflichtet. — [3]) Auf den Vergleich der experimentell ermittelten Hauptebenenlage mit der Theorie wollen wir hier nicht eingehen. Da die Zahlenwerte gegenüber einer einfachen Behandlung, wie wir sie oben bei der Brennweite durchführten, wesentlich empfindlicher sind, wäre ein größerer mathematischer Aufwand notwendig, der hier nicht gerechtfertigt erscheint.

vertauscht liegen, wie man es auch nach der Lage dieser Ebenen im entsprechenden optischen Fall erwarten sollte (vgl. Fig. 4). Es mag jedoch ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß dieser Übereinstimmung von experimentellem Befund und theoretischen Überlegungen keine zu große Bedeutung beigemessen werden darf.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Laboratorium des AEG-Forschungs-Instituts im Sommer 1934 als Fortbildungsarbeit durchgeführt.

Berichtigung

zu der Arbeit von **G. Zimmermann,**

Erklärung des NormalgradientenNull der Edelgase durch Diffusion[1]).

S. 769, drittletzte Textzeile lies: $5{,}78 \cdot 10^{10}$ statt 19,2.

[1]) ZS. f. Phys. **91**, 767, 1934.

Suszeptibilitätsmessungen an Aluminiummischkristallen.

Von **H. Auer** in München.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. September 1934.)

Reines Aluminium sowie Aluminiumlegierungen werden mit einer Gouyschen Waagemethode magnetisch gemessen und bei den Mischkristallen systematische Abweichungen vom Additivitätsgesetz gefunden, die durch eine Beeinflussung der Suszeptibilität nicht nur der Zusatzatome, sondern auch des Grundmetalles selbst in diamagnetischer Richtung zu erklären sind. Der aus der Feldabhängigkeit der Suszeptibilität ermittelte „freie", ferromagnetische Eisengehalt der Proben wird verglichen mit dem Gesamteisengehalt, der sich aus der spektralanalytischen Untersuchung ermitteln läßt, und es wird auf die Möglichkeiten hingewiesen, die die Verbindung magnetischer und spektralanalytischer Untersuchungen für manche Fragen der Metallkonstitution erwarten läßt.

In einer Untersuchung „Über die Leitfähigkeit von Aluminiummischkristallen"[1]) hat W. Fraenkel eine Prüfung der Norburyschen Beziehung durchgeführt, die bekanntlich einen Zusammenhang zwischen der atomaren Widerstandserhöhung in Mischkristallen und dem Abstand des Zusatzelementes vom Grundmetall im periodischen System geben soll. Dieser Untersuchung kommt dadurch besondere Bedeutung zu, daß die Legierungen aus reinstem amerikanischen Aluminium von einem angegebenen Reinheitsgrad von 99,97 erschmolzen waren.

Die uns freundlicherweise zum Teil zur Verfügung gestellten Proben zeigten in ihrem magnetischen Verhalten sowohl bezüglich der Absolutsuszeptibilität als auch in ihrer wechselnden Feldabhängigkeit durch ferromagnetischen Gehalt bemerkenswerte Ergebnisse, deren vorläufige Mitteilung gerechtfertigt erscheint.

1. Versuchsanordnung.

Der für die Suszeptibilitätsmessung benutzten Versuchsanordnung liegt die Gouysche Waagemethode zugrunde. Nach der Gleichung

$$P = \frac{\varkappa - \varkappa'}{2}(H^2 - H_0^2) \cdot q$$

läßt sich die Differenz der Volumensuszeptibilität $\varkappa$ eines Versuchskörpers und $\varkappa'$ des umgebenden Gases aus der magnetischen Kraft P berechnen, wenn die beiden Enden des Probestabes (vom gleichförmigen Querschnitt q) sich im Felde H und H_0 befinden. Die Meßgenauigkeit wird demnach, abgesehen von der thermischen und mechanischen Konstanz der Apparatur, durch die Wägung und besonders die Feldmessung bedingt.

[1]) W. Fraenkel, Metallwirtschaft XII, 159, 1933.

Die untersuchten Metalle hingen als Stäbe von 150 mm Länge und 1,55 mm Durchmesser über ein langes Gehänge an einer Waage von $5 \cdot 10^{-3}$ mg/Sktl. Empfindlichkeit[1]). Das untere Ende der Stäbe befand sich in einem homogenen Felde bis maximal 26000 Gauß, das obere Ende war durch mehrfaches, dünnes Eisenrohr magnetisch abgeschirmt. Die auf die Stäbe ausgeübten Kräfte betrugen zwischen 1 und 13 mg, so daß zur Erzielung der vollen Waageempfindlichkeit eine sehr erschütterungsfreie Aufstellung, sowie eine sorgfältige mehrfache Abschirmung magnetischer und thermischer Störungen notwendig war.

Zur genauen Bestimmung der Feldstärke am Ende der Probestäbe konnte jeweils zwischen den Kraftmessungen bei ungeändertem Felde der Meßstab etwas gehoben und genau an die vorige Lage des Stabendes eine kleine ballistische Prüfspule gebracht werden. Die reproduzierbare Genauigkeit des ballistischen Ausschlages betrug etwa $\pm 0{,}1\,‰$, da die unvermeidliche zeitliche Änderung der ballistischen Empfindlichkeit (Reduktionsfaktor des Galvanometers, thermische Widerstandsänderung) durch eine Gegeninduktivität kontrolliert wurde, deren Primärstrom gegen ein Normalelement kompensiert war.

Zur Eichung des Feldes stand eine Steighöhenapparatur zur Verfügung, mit der vor einem Jahr eine absolute Suszeptibilitätsmessung des Wassers durchgeführt worden war[2]). Unter Zugrundelegung des damals ermittelten Wertes für $\chi_W = 0{,}7218 \cdot 10^{-6}$ (20°) ist für die Feldmessung eine Absolutgenauigkeit von unter $1\,‰$ einzusetzen.

Die trotz der großen Reinheit des Ausgangsmaterials unvermeidlichen ferromagnetischen Verunreinigungen der Legierungen, die schon in geringster Konzentration die paramagnetische Suszeptibilität empfindlich beeinflussen können, lassen sich bekanntlich durch die Aufnahme der Feldabhängigkeit der Legierungssuszeptibilität eliminieren. Nach der Gleichung $\chi_H = \chi_\infty + \sigma/H$ gibt die für $H = \infty$ extrapolierte Suszeptibilität χ_∞ den reinen paramagnetischen Anteil, während σ, die Sättigungsmagnetisierung der ferromagnetischen Bestandteile pro Gramm, ein Maß für den freien Eisengehalt der Legierungen ist. Als Beispiel der Versuchsauswertung gibt Fig. 1 die Feldabhängigkeitskurven des reinen Aluminium und der Legierungsreihe Al + Mn in der für die Extrapolation auf $H = \infty$ üblichen Form $\varkappa = f(1/H)$. Die Ab-

[1]) Die Waage, die von Institutsmechaniker J. Speidel in Tübingen gebaut ist, leistet diese Empfindlichkeit bei direkter Ablesung des Zeigers im Okularmikrometer mit einer Nullpunktsgenauigkeit von 0,2 Sktl. bei einer Belastung von 20 g, was der beachtlichen Empfindlichkeit von $1 : 2 \cdot 10^7$ entspricht. — [2]) H. Auer, Ann. d. Phys. **18**, 593, 1933.

weichungen der Meßpunkte von den durchgezogenen Geraden betragen durchweg unter $0{,}5\,^0/_{00}$, so daß eine Extrapolation der Geraden auf $1/H = 0$ und daraus die Berechnung der paramagnetischen Suszeptibilität mit hinreichender Genauigkeit möglich ist.

II. Ergebnisse.

Der aus der Geraden *b* (Fig. 1, vakuumgeglühtes Aluminium) berechnete Absolutwert der Suszeptibilität für reines Al $\chi = 0{,}645 \cdot 10^{-6}$ steht in Übereinstimmung mit den bisher bekannten Zahlen ($0{,}62 \cdot 10^{-6}$ Owen, $0{,}65 \cdot 10^{-6}$ Honda, $0{,}58 \cdot 10^{-6}$ Shimizu).

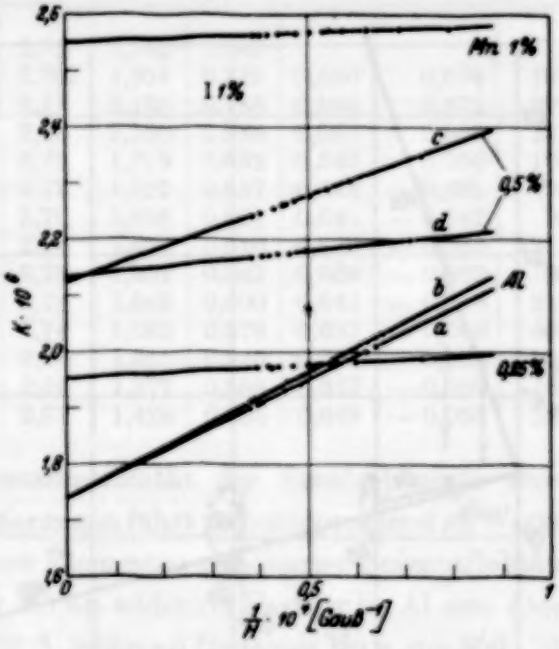


Fig. 1. Feldabhängigkeit der Suszeptibilität von reinem Al (*a* hart gezogen, *b* vakuumgeglüht) und von Al—Mn-Legierungen.

Der relativ hohe Eisengehalt des reinen Aluminiums im Ausgangszustand (hart gezogen, *a* in Fig. 1), der sich in der starken Neigung der Geraden ausdrückt, erfuhr durch fünfstündiges Glühen im Vakuum (*b*) in seiner magnetischen Wirksamkeit keine wesentliche Änderung. Inwieweit diese ferromagnetischen Verunreinigungen bereits im geschmolzenen Ausgangsmaterial enthalten oder erst durch den Ziehprozeß eingedrückt worden waren, läßt sich magnetisch schwer entscheiden, da weder durch intensives Ätzen in Kalilauge und Salpetersäure, noch durch die inneren Strukturänderungen beim Tempern die Ferromagnetisierung wesentlich beeinflußt wurde[1]). Jedenfalls spricht auch dieser Befund für eine nur sehr geringe Löslichkeit von Fe in Al im festen Zustand, wie sie auch von Fraenkel aus der geringen Widerstandserhöhung bei systematischen Eisenzugaben vermutet wurde.

Verschiedene Proben des *gleichen* Materials ergaben bisweilen starke Unterschiede ihrer Ferromagnetisierung, d. h. eine inhomogene Einlagerung

[1]) Es sei in diesem Zusammenhang auf ein Ergebnis Shimizus (Sc. Rep. Toh. Univ. **22**, 915, 1933) hingewiesen, der nach dem Glühen von Al ebenfalls keine Änderung der Ferromagnetisierung, im Gegensatz zu meinen Ergebnissen aber eine Erhöhung der paramagnetischen Suszeptibilität erhielt.

der Verunreinigungen, wie die Geraden *c* und *d* der Fig. 1 an verschiedenen Abschnitten des gleichen Ausgangsmaterials Al + 0,5% Mn beweisen (dreifache Änderung des Eisengehaltes!).

Die Auswertung der einzelnen Meßergebnisse ist in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Nummern der Legierungen, ihr Prozentgehalt sowie die Dichten sind aus der Arbeit Fraenkels übernommen.

Um einen Überblick über die gegenseitige Suszeptibilitätsbeeinflussung von Grundsubstanz und Zusatzelementen zu gewinnen, sind in Fig. 2 als Kreise die gemessenen Massensuszeptibilitäten (Tabelle 1, Spalte 7) der Legierungen in Abhängigkeit der Atomprozente des Zusatzes dargestellt. Bemerkenswert ist dabei, daß in den drei zur Verfügung stehenden Fällen mit Zusatzelementen variabler Konzentration (Mn, Ge, Mg) eine genaue Proportionalität von Konzentration und Suszeptibilität besteht, die bei der Unsicherheit der Legierungsherstellung und der Nachanalysen bei so geringen Zusatzmengen nicht ohne weiteres zu erwarten war und die Befürchtung einer allgemeinen Beeinträchtigung der Resultate durch fehlerhafte Konzentrationsangaben ausschließt.

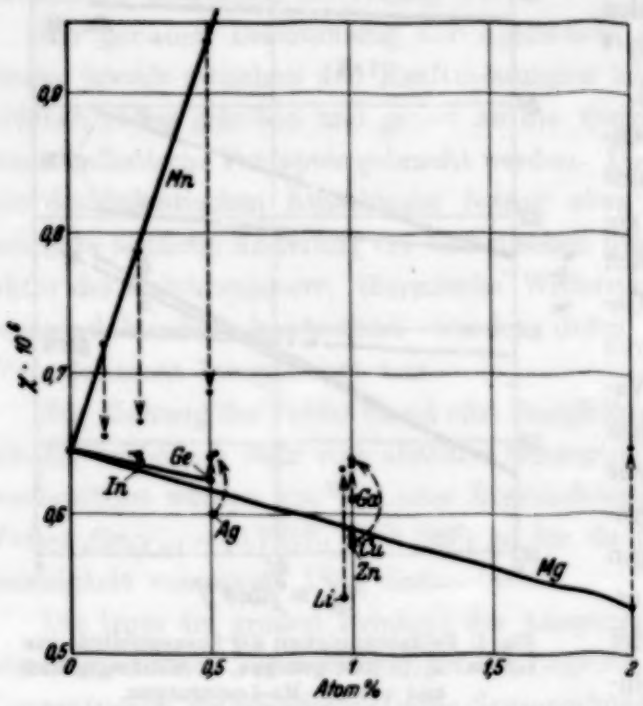


Fig. 2. Massensuszeptibilität der Aluminiumlegierungen in Abhängigkeit der Atomkonzentration der Zusätze. ○ gemessene Werte, ● aus Additivität berechnet.

Als Vergleich zu diesen beobachteten Werten sind nun in Tabelle 1, Spalte 8 und in Fig. 2 als Punkte die Suszeptibilitätswerte eingetragen, die sich nach dem Additivitätsgesetz unter Zugrundelegung der meist von Owen gemessenen Suszeptibilität der reinen Zusatzelemente berechnen lassen. An diesen Ergebnissen ist ganz besonders auffallend:

1. die gefundenen Suszeptibilitätsänderungen durch die Zusatzelemente sind durchweg um ein Vielfaches, z. B. bei Li zehnfach größer als sich nach der Additivität erwarten läßt;

2. die Richtung der Abweichungen ist nicht einheitlich. Während die Al-Mn-Legierungen wesentlich paramagnetischer sind als den unbeeinflußten Einzelkomponenten entspricht, weisen alle anderen Legierungen eine Verschiebung in diamagnetischer Richtung auf.

Tabelle 1.

1 Meßreihe	2 Leg. Nr.	3 Zusatzelement	4 Gew.-%	5 Atom-% a	6 Dichte	7 $\varkappa_\infty \cdot 10^6$	8 $\chi_\infty \cdot 10^6$ beob.	9 $\chi_\infty \cdot 10^6$ berech.	10 $\frac{\Delta\chi}{a} \cdot 10^6$	11 $\sigma \cdot 10^6$
43		Al rein	100	100	2,70	1,742	0,645			1777
86	III_2	Mn	0,25	0,12	2,705	1,954	0,722	0,656	0,616	163
48	II_1	Mn	0,5	0,25	2,71	2,135	0,788	0,666	0,572	326
55	II_2	Mn	1	0,5	2,72	2,550	0,938	0,687	0,586	131
54	II_8	In	1	0,24	2,72	1,719	0,632	0,643	— 0,052	162
49	II_3	Ge	0,65	0,25	2,71	1,727	0,637	0,643	— 0,032	94
50	II_4	Ge	1,30	0,5	2,72	1,698	0,624	0,641	— 0,042	25
81	I_8	Ga	2,54	1	2,74	1,672	0,610	0,636	— 0,035	211
46	II_7	Cu	2,32	1	2,75	1,602	0,583	0,638	— 0,062	80
87	III_1	Ag	2	0,51	2,74	1,643	0,600	0,641	— 0,088	210
85	I_3	Zn	2,39	1	2,74	1,585	0,579	0,637	— 0,066	403
89	I_{10}	Li	0,25	0,97	2,67	1,441	0,540	0,634	— 0,104	204
83	I_5	Mg	0,9	1	2,69	1,577	0,586	0,647	— 0,059	126
82	I_6	Mg	1,8	2	2,67	1,428	0,535	0,649	— 0,055	223

Die Berechnung der Atomsuszeptibilität der Zusatzelemente durch lineare Extrapolation aus den Legierungen führt dementsprechend zu Werten, die sehr stark von den an den reinen Elementen gemessenen Suszeptibilitäten abweichen. So errechnet sich für Mn als additiver Partner im Al eine Atomsuszeptibilität von $\chi_A = 1600 \cdot 10^{-6}$, während für reines Mn χ_A um $500 \cdot 10^{-6}$ gefunden wird. Diese großen Unterschiede zwischen den Suszeptibilitätswerten am reinen Mn und in fester Lösung finden sich wieder in Ergebnissen von Néel[1]) sowie Valentiner und Becker[2]), die aus Messungen an Mn als verdünnter Zusatz zu Cu und Ag Atomsuszeptibilitäten bis über $13000 \cdot 10^{-6}$ extrapolierten.

Diese Suszeptibilitätsänderungen werden verständlich, wenn man in den Legierungen geringer Konzentration analog den verdünnten flüssigen Lösungen freie, weitgehend ungestörte Atome annimmt gegenüber den durch Wechselwirkung stark beeinflußten Atomen im Gitter der reinen Elemente. Erst die aus diesen hohen Suszeptibilitätswerten in fester, verdünnter Lösung errechneten Atommomente führen zu Magnetonenzahlen, die mit den theoretischen Werten befriedigend übereinstimmen[3]).

[1]) M. L. Néel, Journ. de phys. (7) **3**, 160, 1932. — [2]) S. Valentiner u. G. Becker, ZS. f. Phys. **80**, 735, 1933; **82**, 833, 1933. — [3]) Vgl. hierzu E. Vogt, Ann. d. Phys. (5) **18**, 771, 1933.

Nun weisen allerdings die Mn-Momentberechnungen aus den Messungen der Legierungen mit Cu und Ag und aus unseren Messungen mit Al eine beträchtliche Differenz auf. Da die magnetische Messung stets die Summe der Suszeptibilität des Lösungsmittels und des gelösten Zusatzes gibt, kann die Erniedrigung der gemessenen Suszeptibilität des Mn im Al-Mischkristall gegenüber den Werten in Cu und Ag durch zwei Effekte hervorgerufen sein: einerseits eine stärkere Beeinflussung des Mn im Al-Gitter, andererseits eine Änderung der Suszeptibilität des Grundmetalls Al selbst.

Wenn auch aus den bisher vorliegenden magnetischen Messungen eine eindeutige Aufteilung der beiden Wirkungen nicht möglich ist, so müssen jedenfalls auch unsere Ergebnisse an den übrigen Al-Mischkristallen im Sinne des zweiten Effektes gedeutet werden. Die Abweichungen von der Additivität gehen durchweg in diamagnetischer Richtung, und zwar liegt die auf ein Atom-% berechnete Suszeptibilitätsänderung $\Delta\chi/a$ (Spalte 9, Tabelle 1) zwischen $-0{,}032 \cdot 10^{-6}$ (Ge) und $-0{,}104 \cdot 10^{-6}$ (Li). Diese Verschiebungen können natürlich nicht allein durch die Änderung der Suszeptibilität der Zusatzatome bewirkt werden, sondern werden im wesentlichen auf die Beeinflussung des Grundmetalls zurückzuführen sein, die auf eine Verlagerung der Suszeptibilität in Richtung des diamagnetischen Al-Ions schließen läßt.

Nun ist gerade bei Al eine starke Abhängigkeit der Löslichkeit in festem Zustand von der Temperatur bekannt. Wenn auch der lineare Konzentrationsgang bei drei Legierungsreihen eine wesentliche Beeinflussung der Effekte durch Überschreitung der Löslichkeitsgrenze nicht wahrscheinlich erscheinen läßt, so hoffen wir doch durch eine Ausdehnung der Untersuchungen auf verschiedene Temperungsbedingungen, wie auch auf die Temperaturabhängigkeit der Legierungssuszeptibilitäten, weitere Beiträge zur Klärung der magnetischen Wechselwirkung des metallischen Zustandes bringen zu können.

III. Der Eisengehalt der Legierungen in magnetischer und spektralanalytischer Beurteilung.

Im Anschluß an die mitgeteilten magnetischen Messungen wurden sämtliche Legierungen einer spektralanalytischen Untersuchung unterzogen, sowohl um einen Überblick über den allgemeinen Reinheitszustand der Proben zu gewinnen, als auch um auf die Möglichkeiten hinzuweisen, die die Verbindung magnetischer und spektralanalytischer Untersuchungen für die Beurteilung der Art der Einlagerung der ferromagnetischen Bestandteile erwarten läßt.

Die Untersuchung der Feldabhängigkeit der Legierungen gibt nach der oben angegebenen Gleichung $\chi_H = \chi_\infty + \sigma/H$ nicht nur die Suszeptibilität χ_∞ des reinen paramagnetischen Anteils, sondern auch die Ferromagnetisierung σ der Eisenverunreinigungen (Spalte 10 in Tabelle 1). Unter der Annahme einer mittleren Sättigungsmagnetisierung dieser Bestandteile läßt sich hieraus wiederum der ungefähre Prozentgehalt des „freien" Eisens abschätzen. Andererseits vermag die spektralanalytische Untersuchung Aussagen über den *Gesamt*eisengehalt der Legierungen zu machen.

Die Verbindung der beiden Methoden gibt Anhaltspunkte dafür, wieviel von dem Gesamteisengehalt gelöst bzw. als paramagnetische Verbindung enthalten ist und inwieweit diese Löslichkeit durch die verschiedenen Zusätze beeinflußt werden kann.

Unter den in Tabelle 1, Spalte 10 angegebenen Ferromagnetisierungen σ fällt ganz besonders der relativ hohe Eisengehalt des reinen Al auf. Für eine mittlere Sättigungsmagnetisierung pro Gramm des freien Eisens von etwa 200 entspricht dieser Ferromagnetisierung ein freier Eisengehalt von 10^{-3}%. Demgegenüber kann der spektralanalytisch ermittelte Gesamteisengehalt zu 10^{-2}% angegeben werden[1]).

Dieser Unterschied bestätigt die mit unseren sonstigen Erfahrungen übereinstimmende Annahme, daß der wesentlichste Teil des Eisengehaltes nicht als freie ferromagnetische Partikel, sondern gelöst bzw. vor allem als paramagnetische Verbindung in das Grundmetall eingeht.

Bei den aus diesem Ausgangsmaterial erschmolzenen *Legierungen* geht jedoch der magnetisch und spektral bestimmbare Eisengehalt durchaus nicht parallel. Während der freie Eisengehalt in den Legierungen sich um eine, ja fast zwei Zehnerpotenzen vermindert, wird bei einigen der Legierungen im Gesamteisengehalt eine wesentlich geringere Abnahme festgestellt.

Als quantitatives Beispiel seien die Messungen an den Legierungen Al + 0,65 bzw. 1,3 Atom-% Ge angeführt. Hier steht einem spektral festgelegten Gesamteisengehalt von in beiden Fällen nicht unter $3 \cdot 10^{-3}$% ein freier Eisengehalt von nur 4,7 bzw. $1{,}3 \cdot 10^{-5}$% gegenüber. Eine Deutung dieser scheinbar verschiedenen Eisenaufnahme des Al rein und nach dem Zusatz von Ge wäre vielleicht in der Richtung zu suchen, daß im Ge-Fe-Mischkristall die Sättigungsmagnetisierung des Fe herabgesetzt oder aber

[1]) Da der zu den Aufnahmen verwandte Abreißbogen mit einer Kurzschlußstromstärke von 3 Amp. bei 110 Volt brannte, verdampft und schmilzt das Al ziemlich stark ab, so daß auch die Spektralaufnahme ähnlich wie die magnetische Untersuchung über ein längeres Materialstück mittelt.

die Bildung der paramagnetischen Verbindung Al_3Fe durch den Ge-Zusatz begünstigt wird.

Wenn nun auch durch die ungleichmäßige Einlagerung des Eisengehaltes, die sowohl magnetisch wie spektralanalytisch als Konzentrationsschwankung um den zwei- bis dreifachen Betrag festgestellt wurde, jede Aussage mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist, die freilich durch Vermehrung des Versuchsmaterials herabgesetzt werden kann, so scheint uns doch die weitere Verfolgung dieser Verknüpfung von spektralen und magnetischen Untersuchungen für manche Fragen der Metallkonstitution aussichtsreich zu sein.

Über weitere Anwendungen dieser parallellaufenden Versuchsmethoden auf die Mischkristallreihe Au—Ag wird in der folgenden Arbeit berichtet[1]).

München, Physikalisches Institut der Universität, September 1934.

[1]) H. Auer, E. Riedl u. H. J. Seemann, ZS. f. Phys. **92**, 291, 1934.

Magnetische, elektrische und spektrographische Untersuchungen an Gold—Silberlegierungen.

Von **H. Auer, E. Riedl** und **H. J. Seemann** in München.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 15. September 1934.)

Messungen der magnetischen Suszeptibilität und des elektrischen Widerstandes an zwei Serien von Au—Ag-Legierungen nach verschiedener Vorbehandlung — Glühen im Vakuum und in Stickstoff, Umschmelzen im Vakuum — ergaben eine nur geringe Änderung dieser Eigenschaften von durchschnittlich weniger als 1%. Die außerordentlich großen Suszeptibilitätsänderungen, die Shimizu an diesen Legierungen nach Glühen und Umschmelzen im Vakuum fand, konnten somit nicht bestätigt werden. Die spektrographische Untersuchung der Proben ermöglichte einen Einblick in die Verteilung der Fe-Beimengungen.

1. Einleitung.

Vor etwa zwei Jahren berichtete Shimizu[1]) über sehr merkwürdige magnetische Anlaßeffekte, die er an den lückenlosen metallischen Mischkristallreihen Au—Ag, Au—Cu und Sb—Bi gefunden hatte[2]); er beobachtete besonders bei Au—Ag und Au—Cu eine außerordentlich starke Zunahme des Diamagnetismus dieser Legierungen nach dem Tempern und Umschmelzen im Vakuum, die er ohne weitere Begründung auf die Beseitigung des Gasgehaltes zurückführte. Eine Nachprüfung dieser Befunde erschien uns sehr erwünscht. Wir haben zu diesem Zweck an einigen Legierungen der Mischkristallreihe Au—Ag Messungen der magnetischen Suszeptibilität und des elektrischen Widerstandes nach verschiedenen Vorbehandlungen ausgeführt. Außerdem wurde eine spektrographische Untersuchung der Proben vorgenommen, die nützliche Anhaltspunkte über die Verteilung des Eisens in den Versuchsproben lieferte.

---

[1]) Y. Shimizu, Sc. Rep. Toh. Univ. **21**, 826, 1932. — [2]) Y. Shimizu untersuchte außerdem die eutektischen Systeme Bi—Sn, Bi—Pb, Cd—Sn, Sb—Pb, Bi—Te und Al—Sn mit beschränkter Löslichkeit der Komponenten. Er findet z. B. bei vakuumgeschmolzenen Bi—Sn-Legierungen mit geringem Sn-Gehalt nicht die sonst beobachtete starke Abnahme des Bi-Diamagnetismus infolge des gelösten Sn-Zusatzes, sondern einen geradlinigen Verlauf entsprechend der Mischungsregel. Er schließt daraus, daß die an den nicht im Vakuum geschmolzenen Legierungen beobachteten starken Suszeptibilitätsänderungen nicht den Legierungen eigentümlich sind, sondern von absorbierten Gasen herrühren. Wahrscheinlicher ist die Annahme, daß nach dem Umschmelzen im Vakuum das Sn sich im Bi nicht mehr gelöst hat. Daß die Löslichkeit eines Metalles durch Gasgehalt beeinflußt werden kann, ist durchaus plausibel; insofern regen diese Beobachtungen von Shimizu zur weiteren Untersuchung der Frage mit anderen metallographischen Methoden an.

2. Experimentelles zu den Suszeptibilitäts- und Widerstandsmessungen.

Es wurden zwei Legierungsserien einschließlich der reinen Metalle untersucht, die uns die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt in Pforzheim bereitwilligst zur Verfügung stellte.

Die Legierungen und Reinmetalle der *Serie A* lagen im Ausgangszustand in Form von kreiszylindrischen Stäben von 120 mm Länge und 4 mm Durchmesser vor. Über die Herstellung dieser Proben wurden uns von der Lieferfirma die folgenden Angaben mitgeteilt: Die Stäbe wurden in einer Stärke von 8 mm vierkant gegossen und dann in mehreren Zwischenstufen vierkant auf 5 mm heruntergewalzt. Nach dem Auskochen in verdünnter Salzsäure wurden sie bei etwa 800° C geglüht und danach auf 4 mm rundgezogen. Nach der Fertigstellung wurden die Stäbe nochmals in verdünnter Salzsäure ausgekocht. Der Ausgangszustand ist somit durch einen gewissen Reckgrad gekennzeichnet. Nach den Suszeptibilitäts- und Widerstandsmessungen im Ausgangszustand wurden die Proben zwecks Entfernung des Gasgehaltes etwa 4 Stunden bei 800° C im Vakuum geglüht, wobei zugleich Entfestigung und Rekristallisation eintrat. Die Proben befanden sich bei den Glühungen in einem in den Ofen eingelegten Quarzrohr; während des Glühens wurde dauernd abgepumpt. Nach dem Tempern wurde das evakuierte Quarzrohr mit den Proben aus dem Ofen entfernt und an Luft gekühlt. Nach erfolgter Messung in diesem Zustand wurden die Proben im Vakuum umgeschmolzen. Die Schmelzstücke wurden wieder zu Rundstäben von geringerem Durchmesser (2,5 bis 3,5 mm) als im Ausgangszustand gezogen und vor der Messung einige Stunden im Vakuum ausgeglüht.

Die Legierungen und Reinmetalle der *Serie B*, ebenfalls kreiszylindrische Stäbe von 4 mm Durchmesser und 100 mm Länge, wurden im Ausgangszustand und nach mehrmaliger Temperung im Vakuum und Stickstoff, aber nicht im vakuumgeschmolzenen Zustand, untersucht.

Der spezifische elektrische Widerstand wurde mit einem Dieselhorstschen Kompensationsapparat in $\Omega \cdot$ cm gemessen. Die bei Zimmertemperatur gemessenen Werte sind einheitlich auf 20° C reduziert.

Die magnetischen Messungen wurden mit der gleichen Apparatur und nach der gleichen Methode durchgeführt, die in der vorhergehenden Arbeit über die Aluminiumlegierungen beschrieben ist[1]). Entsprechend dem größeren Querschnitt der hier untersuchten Proben lagen bei den benutzten Feldstärken von etwa 12000 bis 26000 Gauß die Kräfte zwischen 20 und

[1]) H. Auer, ZS. f. Phys. **92**, 283, 1934.

120 mg, so daß bei der Waageempfindlichkeit von 0,005 mg/Skt. und der Genauigkeit der ballistischen Feldmessung von 0,1‰ eine relative Reproduzierbarkeit der Suszeptibilität auf wesentlich unter 1‰ erreicht wurde. Die Genauigkeit der Bestimmung der Absolutwerte ist indessen geringer, da in diese Dichte und Querschnitt, die nicht so genau und sicher zu ermitteln sind, eingehen. Die Meßtemperatur lag zwischen 19,5 und 20,5° C.

Für sämtliche Proben wurde in den verschiedenen Zuständen die Feldabhängigkeit der Volumensuszeptibilität gemessen. Aus den $\varkappa$, $1/H$-Geraden wurde in der üblichen Weise durch Extrapolation auf $H = \infty$ die Suszeptibilität $\varkappa_\infty$ der diamagnetischen Grundsubstanz abgeleitet; aus $\varkappa_\infty$ folgt durch Division mit der Dichte die spezifische Suszeptibilität χ_∞ und durch Multiplikation der letzteren mit dem Atomgewicht die Atomsuszeptibilität χ_A, wobei für die Legierungen das der atomprozentischen Zusammensetzung entsprechende mittlere Atomgewicht einzusetzen ist. Außerdem wurde aus der Neigung der χ, $1/H$-Geraden die von freien ferromagnetischen Beimengungen herrührende Ferromagnetisierung σ der Versuchsproben abgeleitet.

3. *Ergebnisse der Suszeptibilitäts- und Widerstandsmessungen.*

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der an der Legierungsreihe A ausgeführten magnetischen und elektrischen Messungen zusammengestellt. In der Spalte „Vorbehandlung" bezieht sich a) auf den Ausgangszustand, b) auf die im Vakuum geglühten und c) auf die im Vakuum umgeschmolzenen Proben; übrige Bezeichnungen s. Abschnitt 2. Bei den Suszeptibilitätsmessungen wurden jedesmal beide Stabenden untersucht; α (bei den χ_∞- und σ-Werten) bezieht sich auf die Stellung, in der das mit einer Marke versehene eine Ende, β auf die Stellung, in der das andere Ende sich im Interferrikum des Magneten befand; die Zuordnung der Stabenden α und β gilt natürlich nur für die Meßreihen a) und b). Trotz verschiedener Ferromagnetisierung wichen die jeweils an den beiden Stabenden gemessenen χ_∞-Werte nur um durchschnittlich 1‰ voneinander ab. Die in Tabelle 1 angegebenen χ_A-Werte sind die Mittelwerte der für die beiden Stabenden erhaltenen Werte.

Die Legierungen der Reihe B wurden im Ausgangszustand (a) und jeweils nach Glühen im Vakuum bei 400°, 600° bzw. 800° (b), 950° und schließlich nach Glühen im Stickstoff bei 750° C (c) untersucht. Tabelle 2 gibt die Meßergebnisse für die mit a), b) und c) bezeichneten Zustände. Die Suszeptibilität wurde bei den Legierungen dieser Reihe jeweils nur an einem Stabende gemessen.

Tabelle 1. Legierungsreihe A.

Meßreihe	Legierung	Atom-% Au	Vorbehandlung	Dichte	$-\chi_\infty \cdot 10^6$		$\sigma \cdot 10^6$		$-\chi_A \cdot 10^6$	$\varrho \cdot 10^6$ 20° C
					α	β	α	β		
121/22	Au	100	a) —	19,279	0,13969	0,13975	8,3	9,3	27,553	2,25
141/42			b) 800°	19,253	0,14013	0,14006	0	11,7	27,628	2,27
162/61			c) *v s*	19,227	0,13913	0,13955	23,8	52,5	27,478	2,34
127/28	I	79,90	a) —	17,527	0,14926	0,14926	11,6	11,6	26,747	7,50
134/33			b) 800°	17,541	0,14920	0,14943	6,5	9,0	26,758	7,44
170/71			c) *v s*	17,500	0,14892	0,14872	79,4	54,9	26,669	7,45
129/30	II	60,40	a) —	15,847	0,15788	0,15784	7,1	3,0	25,573	10,42
138/37			b) 800°	15,829	0,15929	0,15878	34,3	22,6	25,765	10,44
147/48			c) *v s*	15,842	0,15703	0,15703	7,8	3,9	25,439	10,40
125/26	III	39,78	a) —	14,031	0,16357	0,16362	691	683	23,475	10,60
135/36			b) 800°	14,024	0,16453	0,16435	773	757	23,596	10,62
145/46			c) *v s*	13,999	0,16493	0,16438	453	510	23,627	10,66
131/32	IV	20,03	a) —	12,268	0,16877	0,16907	924	840	21,250	7,62
139/40			b) 800°	12,244	0,16847	0,16847	193	193	21,194	7,72
168/69			c) *v s*	12,252	0,16823	0,16877	544	1021	21,197	7,68
123/24	Ag	0	a) —	10,488	0,17693	0,17871	154	253	19,187	1,63
143/44			b) 800°	10,466	0,17701	0,17746	189	134	19,124	1,59
163/64			c) *v s*	10,410	0,17511	0,17459	283	228	18,866	1,60

Tabelle 2. Legierungsreihe B.

Meßreihe	Legierung	Atom-% Au	Vorbehandlung	Dichte	$-\chi_\infty \cdot 10^6$	$-\chi_A \cdot 10^6$	$\sigma \cdot 10^6$	$\varrho \cdot 10^6$ 20° C
224	Au	100	a) —	19,253	0,13987	27,583	78,7	2,22
226			b) 600°	19,250	0,14038	27,683	33,8	2,24
211	I	79,3	a) —	17,493	0,14968	26,748	7,3	7,66
222			b) 800°	17,480	0,14971	26,753	6,8	7,57
232			c) N_2	17,475	0,14959	26,732	11,6	—
212	II	59,6	a) —	15,767	0,15867	25,562	200	10,50
221			b) 800°	15,744	0,15935	25,671	293	10,45
231			c) N_2	15,737	0,15966	25,722	346	—
213	III	40,1	a) —	14,091	0,16544	23,774	250	10,61
220			b) 800°	14,084	0,15571	23,813	170	10,66
233			c) N_2	14,080	0,16609	23,866	284	—
214	IV	19,7	a) —	12,228	0,17281	21,690	4,3	7,54
219			b) 800°	12,214	0,17282	21,691	20,9	7,61
230			c) N_2	12,206	0,17287	21,699	13,9	—
223	Ag	0	a) —	10,494	0,17721	19,121	56,8	1,72
227			b) 600°	10,490	0,17608	18,999	30,8	1,64

Wie man aus den beiden Tabellen ersieht, treten nach den mannigfachen Vorbehandlungen: Ausglühen im Vakuum, Ausglühen in Stickstoff (Legierungsreihe B), Umschmelzen im Vakuum (Legierungsreihe A) nur geringe Änderungen der Suszeptibilität ein, die durchschnittlich weniger als $^1/_2$%, maximal (Silber nach Umschmelzen im Vakuum) rund 1,5% betragen. Weder die Änderungen der Suszeptibilität χ_∞ noch die der Ferromagnetisierung σ weisen einen systematischen Gang mit der Vorbehandlung auf.

Kurve I in Fig. 1 gibt den Verlauf der Atomsuszeptibilität χ_A in Abhängigkeit vom Au-Gehalt in Atom-% nach unseren Messungen. Die eingetragenen Meßpunkte sind jeweils die Mittelwerte aus den nach den verschiedenen Vorbehandlungen erhaltenen Einzelwerten [a), b), c), Tabelle 1 und 2] innerhalb der Legierungsreihen A und B.

Die Ergebnisse unserer Suszeptibilitätsmessungen stehen in Widerspruch zu den Beobachtungen von Shimizu, der nach verschiedenen, den an Legierungsreihe A ganz analogen Vorbehandlungen zwar für die reinen Metalle Konstanz, für die Legierungen dagegen außerordentlich starke Änderungen der Suszeptibilität bis zu rund 200% im mittleren Konzentrationsbereich fand, wie die in Fig. 1 eingetragenen Kurven IIa (Ausgangszustand), IIb (nach Glühen im Vakuum) und IIc (nach Umschmelzen im Vakuum) zeigen. Die Annahme von Shimizu, daß die von ihm beobachteten Suszeptibilitätsunterschiede durch Gasgehalt verursacht sein sollen, kann nach unseren Ergebnissen nicht zutreffen. Eher sollte man an ferromagnetische Einflüsse denken, da Shimizus Messungen offenbar nur bei einer Feldstärke ausgeführt sind. Das Nächstliegende wäre dabei, die Ursache der von Shimizu beobachteten Zunahme der diamagnetischen Suszeptibilität in der Lösung des vorher freien Fe-Gehaltes durch das Tempern und Umschmelzen im Vakuum zu sehen. Rein qualitativ betrachtet, stehen jedoch dieser Deutung nach unseren Erfahrungen Schwierigkeiten entgegen. Shimizu findet nämlich, wie seine Kurven zeigen, eine gleichmäßige Zunahme des Diamagnetismus, während die in unseren Versuchen aus der Feldabhängigkeit abgeleiteten σ-Werte nach dem Glühen und Umschmelzen im Vakuum keinen systematischen Gang erkennen lassen. Eine weitere Schwierigkeit besteht in dem Umstand, daß die von Shimizu für die im Vakuum geschmolzenen Legierungen erhaltenen χ_A-Werte noch erheblich diamagnetischer sind als unsere aus der Feldabhängigkeit extrapolierten Werte.

Sehr merkwürdig sind auch die von Shimizu nach dem Umschmelzen der Legierungen im Vakuum beobachteten außergewöhnlich großen Dichtezunahmen von maximal rund 6%, während die von uns gemessenen Dichte-

änderungen (s. Tabelle 1 und 2) maximal $^1/_2$% nicht überschreiten[1]). Unsere Dichtewerte liegen ungefähr in der Mitte zwischen den von Shimizu im Ausgangszustand und nach Umschmelzen im Vakuum gemessenen Werten.

Die Ergebnisse unserer Widerstandsmessungen (s. Fig. 2, sowie Tabelle 1 und 2) sind im Einklang mit unseren magnetischen Befunden. Die Änderungen des spezifischen Widerstandes nach den verschiedenen Vorbehandlungen sind ebenfalls sehr gering, durchschnittlich unter 1%. Größere Änderungen

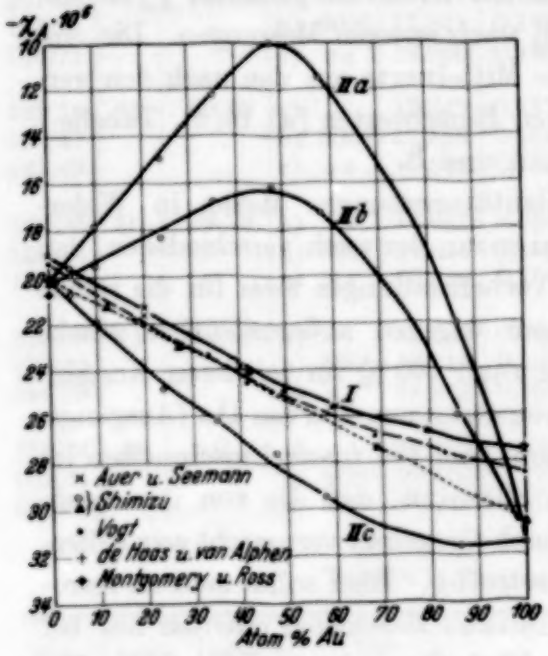


Fig. 1. Atomsuszeptibilität der Mischkristallreihe Au—Ag.

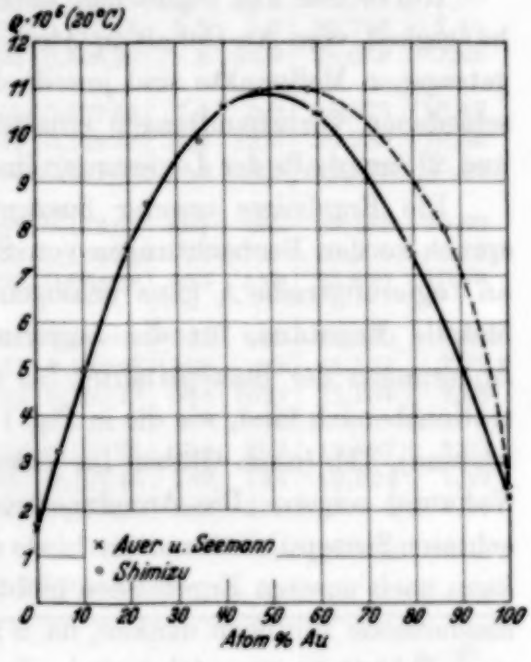


Fig. 2. Spezifischer Widerstand der Mischkristallreihe Au—Ag.

ergaben sich u. a. bei der Au-Probe in Reihe A nach dem Umschmelzen im Vakuum und für die Ag-Probe in Reihe B nach dem Ausglühen der verformten Probe [Ausgangszustand[2])]. Shimizu hat ebenfalls Widerstands-

---

[1]) Die maximale Änderung zeigte die Ag-Probe in Reihe A nach dem Umschmelzen im Vakuum. Da es sich um eine Dichte*abnahme* handelt, könnte man als Ursache Lunkerbildung vermuten. Bei dieser Ag-Probe trat auffallenderweise auch die größte Suszeptibilitätsänderung auf. Inwiefern ein ursächlicher Zusammenhang zwischen diesen beiden Änderungen besteht, läßt sich nicht ohne weiteres beurteilen, da der Einfluß eines Lunkers auf die Suszeptibilität bei der angewandten Meßmethode von der Lage der Fehlerstelle relativ zum Felde abhängt. — [2]) Ob diese Änderung, wie man zunächst annehmen sollte, nur auf der Beseitigung des Verformungseinflusses beruht (Abnahme von ϱ nach dem Ausglühen), erscheint fraglich, da die Ag-Probe in Reihe A eine entsprechende viel geringere Abnahme von ϱ zeigte. Die Au-Proben zeigten sogar durchweg eine kleine Zunahme von ϱ nach dem Ausglühen, während bei den Legierungen teils Zunahme, teils Abnahme beobachtet wurde.

messungen ausgeführt, offenbar nur an den vakuumgeschmolzenen Proben. Ein genauer Vergleich seiner (in Fig. 2 als Kreise eingezeichneten) ϱ-Werte ist nicht möglich, da die Meßtemperatur nicht angegeben ist. Davon abgesehen stimmen seine Werte mit den unserigen im Bereich von 0 bis 50 Atom-% Au befriedigend überein, während sie zwischen 50 und 100 Atom-% Au erheblich von unserer Kurve abweichen. Für unsere Ergebnisse spricht die gute Übereinstimmung unserer ϱ-Kurve mit der in der Literatur[1]) für Au—Ag angegebenen. Die von uns für Ag und Au erhaltenen spezifischen Widerstände stimmen (mit Ausnahme der obenerwähnten herausfallenden Einzelwerte) im Durchschnitt mit den in der Literatur für reines Ag und Au angegebenen Werten befriedigend überein[2]).

In Fig. 1 sind weiterhin die von Vogt[3]) und von Shimizu[4]) in einer neueren Arbeit gemessenen Atomsuszeptibilitäten der Au—Ag-Reihe (Punkte bzw. Dreiecke) eingetragen, die ebenso wie unsere Werte aus der Feldabhängigkeit extrapoliert sind. Während die Vogtsche Kurve (in Fig. 1 gestrichelt) einen der unserigen ähnlichen Verlauf zeigt, nur mit einer Verschiebung in diamagnetischer Richtung um durchschnittlich 2%, ergeben die neueren Werte von Shimizu einen nahezu geradlinigen Verlauf (punktierte Linie), somit Additivität der Au- und Ag-Suszeptibilitäten in den Mischkristallen im Gegensatz zu unserer und Vogts Kurve (auch Shimizus Kurve IIc), die eine deutliche Abweichung der Legierungssuszeptibilitäten in diamagnetischer Richtung aufweisen.

Ferner sind in Fig. 1 noch eingetragen die von de Haas und van Alphen[5]) für vakuumgeschmolzenes Ag und Au sowie von Montgomery und Ross[6]) für Ag gefundenen Atomsuszeptibilitäten, die ebenfalls aus Messungen der Feldabhängigkeit ermittelt sind.

Wie man aus Fig. 1 ersieht, zeigen die von den verschiedenen Autoren an den Metallen Silber und Gold gemessenen Suszeptibilitäten erhebliche Unterschiede[7]). Diese betragen beim Silber maximal rund 8%, beim Gold maximal rund 14%; im letzteren Falle weichen allerdings die Werte von

---

[1]) Vgl. Handb. d. Phys. XIII, 40. — [2]) Im Handb. d. Phys. XIII, 10, Tabelle 2, ist für Au $\varrho = 2{,}20 \cdot 10^{-6}$ und für Ag $\varrho = 1{,}62 \cdot 10^{-6}$ bei 20° C angegeben. — [3]) E. Vogt, Ann. d. Phys. (5) **14**, 1, 1932. — [4]) Y. Shimizu, Sc. Rep. Toh. Univ. **22**, 915, 1933. — [5]) W. J. de Haas u. P. M. van Alphen, Comm. Leiden Nr. 225b, 1933. — [6]) C. G. Montgomery u. W. H. Ross, Phys. Rev. (2) **43**, 358, 1933. — [7]) Die älteren Messungen von K. Honda (Ann. d. Phys. **32**, 1027, 1910) und von M. Owen (ebenda **37**, 657, 1912) sind dabei nicht berücksichtigt. Die von diesen Autoren für verschiedene Au- und Ag-Proben gemessenen Suszeptibilitäten zeigen zum Teil noch größere Schwankungen als die in Fig. 1 angegebenen Werte.

Shimizu von den näher beieinanderliegenden Werten der übrigen Autoren auffallend stark ab. Die Ursache dieser großen Unterschiede läßt sich nicht mit Bestimmtheit angeben. Es sei lediglich zur Reinheitsfrage bemerkt, daß nach den Angaben der Lieferfirma unsere Au- und Ag-Proben sich durch einen Reinheitsgrad von 99,999% auszeichnen[1]); bei den übrigen Autoren fehlen quantitative Reinheitsangaben.

4. Spektrographische Untersuchungen.

Die spektrographische Untersuchung der Proben auf Eisen wurde im sichtbaren Spektralgebiet mit einem Glasspektrographen von R. Fuess-Steglitz[2]) (Lichtstärke 1 : 8, $f = 33$ cm, großes Rutherford-Prisma) ausgeführt. Zur Lichtanregung wurde der Abreißbogen[3]) mit 110 Volt und 3 Amp. Kurzschlußstrom verwendet. Die Belichtungszeit war bei etwa fünf Zündungen pro Sekunde $1^1/_2$ Minuten, wobei die Lichtquelle 7 cm vor dem Spalt stand. Längere Belichtungszeiten sind wegen der dadurch verstärkten Untergrundschwärzung ungünstig.

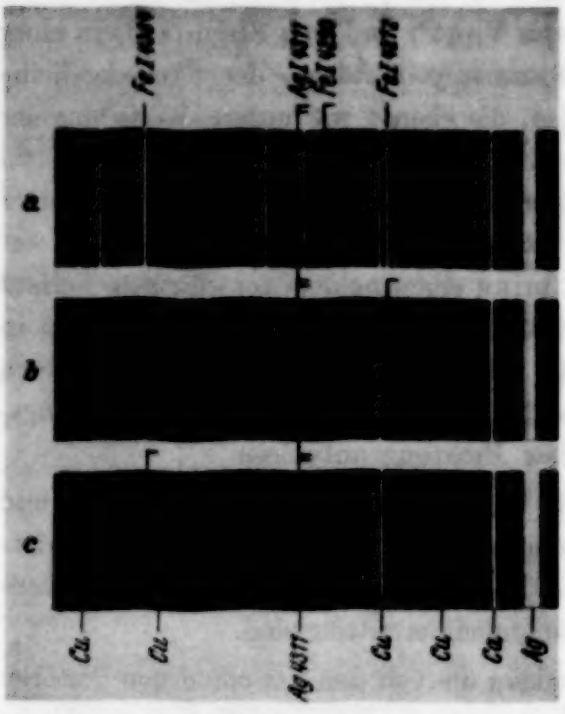


Fig. 3. Eichaufnahmen für das Verhältnis Ag : Fe.
a) Ag 4311,1 ≈ Fe I 4299,2 bei 1 Gew.-% Fe in Ag;
b) Ag 4311,1 ≲ Fe I 4271,8 bei 10^{-1} Gew.-% Fe in Ag;
c) Ag 4311,1 ≳ Fe I 4383,5 bei 10^{-2} Gew.-% Fe in Ag.
⌜ Fe = Vergleichslinien.
⌜ Ag = Vergleichslinie 4311.

Zur Feststellung der Größenordnung des Fe-Gehaltes wurden $AgNO_3$-Lösungen mit 10 Gew.-% Ag (bezogen auf die Lösung) und 10^{-2} bzw. 10^{-1} bzw. 1 Gew.-% Fe (als Nitrat), bezogen auf Ag, hergestellt. Ungefähr $^1/_{10}$ cm³ einer solchen Lösung wurde jeweils auf die untere Elektrode — ein 8 mm dickes Stück Rundkupfer, das an der oberen Fläche schwach konkav gedreht war —

[1]) Als Beimengungen werden Cu, Pb, Fe, außerdem Ag (in Au) angegeben, siehe auch die Ergebnisse der spektrographischen Untersuchungen in Abschn. 4. — [2]) Leihgabe der Notgemeinschaft. — [3]) Walther u. Werner Gerlach, Die chemische Emissionsspektralanalyse, II. Teil. Leipzig, Leopold Voss, 1933.

gebracht, ein Tropfen gelbe Schwefelammonlösung von gleicher Größe zugegeben und langsam eingedampft[1]). Obere Elektrode war ein zugespitztes Stück des gleichen Kupfers. Während der Aufnahme mit dem Abreißbogen wurde die untere Elektrode langsam hin- und herbewegt, so daß die Zündung nacheinander an allen Stellen der Oberfläche erfolgte und die aufgebrachte Substanz zur Verdampfung und Anregung gelangte. Auf diese Weise wurden folgende homologe Linienpaare für Fe in Ag gefunden (vgl. Fig. 3):

Ag 4311,1 $\approx$ Fe I 4299,2[2]) für 1 Gew.-% Fe in Ag;
Ag 4311,1 $\lesssim$ Fe I 4271,8 für 10^{-1} Gew.-% Fe in Ag;
Ag 4311,1 $\gtrsim$ Fe I 4383,5 für 10^{-2} Gew.-% Fe in Ag.

Bei Aufnahmen mit kleineren Fe-Konzentrationen störte der (geringe) Fe-Gehalt des verwendeten Kupfers. Doch kann eine angenäherte Bestimmung der Größenordnung von 10^{-3} bis 10^{-4} Gew.-% Fe in Ag aus der Intensitätsverminderung der Ag-Linie 4311,1 gegen die Fe I-Linie 4383,5 erfolgen.

Die Analysen, und zwar für das *Innere* der Probestäbe, wurden in der Weise ausgeführt, daß die meist 4 mm dicken Stäbe mit einer Zange durchgezwickt und dann ohne vorherige Reinigung spektrographisch untersucht wurden. Dabei wurde der untere Elektrodenhalter samt Elektrode in seiner Führung so hin- und herbewegt, daß während einer Aufnahme die Schnittfläche sowohl der unteren als auch der oberen Elektrode abgefunkt wurde. Man erhält so auf der ersten Aufnahme (Fig. 4a) das vom Durchzwicken anhaftende Eisen, das auf der zweiten Aufnahme (Fig. 4b) infolge der Selbstreinigung der Elektroden beim Bogenübergang schon wesentlich weniger geworden ist. Die dritte Aufnahme (Fig. 4c) gibt den tatsächlichen Eisengehalt, was daran zu erkennen ist, daß auf den folgenden Aufnahmen (Fig. 4d) derselben Stelle die Intensität der Fe-Linien nicht mehr abnimmt[3]). In dieser Weise wurde jeder Probestab im Innern an zwei bis vier Stellen untersucht, und zwar wurden solche Stellen gewählt, die auf Grund der magnetischen Meßmethode am stärksten in die Suszeptibilitätsmessungen eingehen.

Es ergab sich, daß in Legierungsreihe A und B sowohl bei den reinen Metallen als auch bei den Legierungen im Innern der Gesamteisengehalt — d. h. freies, ferromagnetisch wirksames plus gelöstes Eisen — gerade noch

[1]) Nähere Angaben über diese Methode von W. Gerlach und E. Riedl werden in der ZS. f. allg. anorg. Chem. veröffentlicht. — [2]) An dieser Stelle liegt auch Ca I 4299 ($\lesssim$ Ca I 4318,6). Falls nicht Ca I 4318,6 $\ll$ 4299, muß Ag 4311,1 < Fe I 4294,1 benutzt werden. — [3]) Dies entspricht auch unseren anderweitigen Erfahrungen, z. B. an Al, Zn, Cu, Pt.

spektrographisch nachweisbar und ungefähr von der Größenordnung 10^{-4}% ist, und zwar bei allen Proben ohne wesentliche Unterschiede.

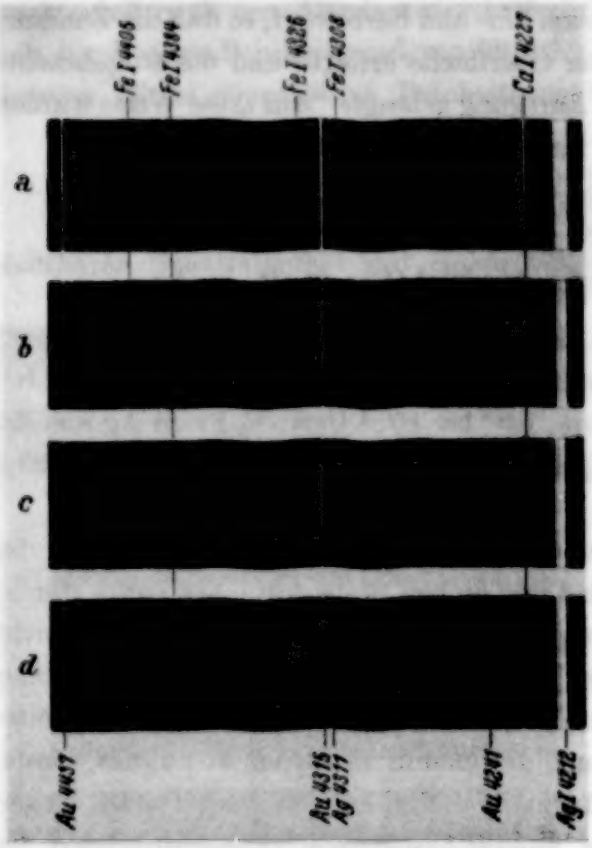
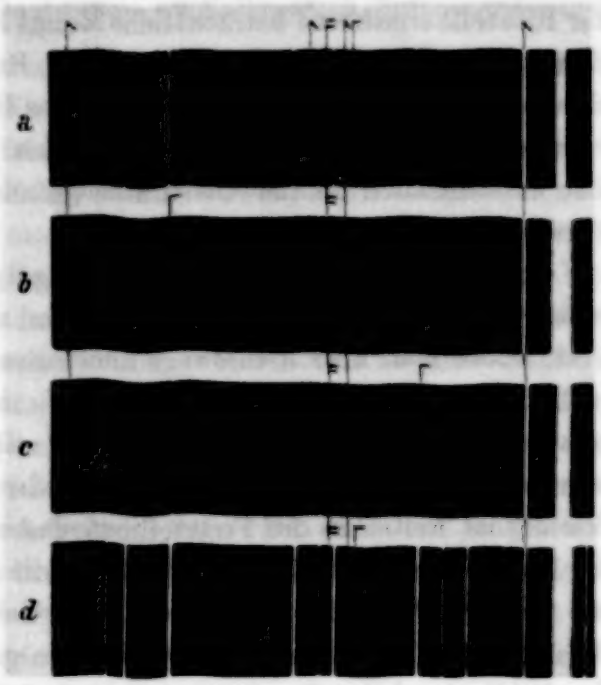


Fig. 4. Abnahme der „äußeren" Fe-Verunreinigung beim Abfunken der Elektroden und wahrer Fe-Gehalt. (Legierung III, 40 Atom-% Au / 60 Atom-% Ag).
a) 1. Aufnahme mit viel Fe;
b) 2. Aufnahme mit weniger Fe;
c) 3. Aufnahme mit noch weniger Fe;
d) 4. Aufnahme gleicher Fe-Gehalt wie 3. Aufnahme. Die beiden letzten Aufnahmen geben also den wahren Fe-Gehalt im Innern der Probestäbe.

Weiterhin wurde auch die *Oberfläche* der Proben untersucht in der Weise, daß in den unteren Elektrodenhalter der betreffende Stab horizontal eingeklemmt wurde. Als Gegenelektrode wurde ein Stück derselben Probe benutzt, das mit seiner Schnittfläche der unteren Elektrode gegenübergestellt wurde, und dessen Fe-Gehalt in der oben beschriebenen Weise festgestellt worden war. Diese Analysen wurden auf zwei Arten ausgeführt:

Einmal wurden verschiedene, etwa 3 mm^2 große Oberflächenstellen untersucht, wobei pro Aufnahme ungefähr 0,5 mg Metall zur Verdampfung gelangte. Hierbei zeigte sich, daß oberflächlich wesentlich mehr Eisen vorhanden ist, und zwar schwankend zwischen 10^{-3} und 10^{-2}%, ja sogar bis 10^{-1}% gelegentlich (vgl. Fig. 5a und b). Es interessierte nun, festzustellen, wie tief in das Innere sich dieser höhere Eisengehalt verfolgen ließ. Deshalb wurden von derselben Stelle mehrere Aufnahmen nacheinander gemacht, die die Abnahme des Eisens nach innen sehr deutlich erkennen ließen. Auf der dritten oder vierten Aufnahme, d. h. nach Verfunken von etwa 1,5 bis 2 mg Metall, ergab sich in der Regel bereits der innere Reinheitsgrad (s. oben). Einmal wurde jedoch nach 12 Minuten langem Abfunken (entsprechend acht Aufnahmen) einer Oberflächenstelle eine außerordentlich Fe-reiche Stelle angetroffen, die rund $^1/_2$% Fe enthielt (sechs

Aufnahmen). Weitere sechs Aufnahmen gaben bei langsam abnehmender Konzentration ungefähr 0,1%. Nach Verlauf von weiteren 15 Aufnahmen war schließlich der innere Reinheitsgrad erreicht. An dieser Stelle zeigte sich außerdem, daß das Verhältnis Au : Ag, das leicht an der ungefähren Gleichheit der Au-Linie 4315,3 [1]) und der Ag-Linie 4311,1 — bei rund 20 Atom-% Au und 80 Atom-% Ag (Legierung IV) — kontrolliert werden kann, sich nach der Au-reicheren Seite verschob, so daß man



a) Etwa 3 mm² große Oberflächenstelle d. Legierung III (40 Atom-% Au, 60 Atom-% Ag) mit Fe in der Größenordnung 10^{-1} Gew.-%. Die Ag-Linie 4311 ist etwas stärker als Fe I 4294,1 es ist also etwas weniger als 1 Gew.-% Fe bezgl. Ag, entsprechend einige Zehntel % bezgl. der Legierung vorhanden.
b) Etwa 3 mm² große Oberflächenstelle d. Legierung IV (20 Atom-% Au, 80 Atom-% Ag) mit ungefähr 10^{-3} Gew.-% Fe, bezogen auf die Legierung.
c) Erhöhung des Fe-Gehalts bei Legierung IV bei Vergrößerung der in der gleichen Zeit abgefunkten Oberfläche durch langsames Bewegen der Elektrode.
d) Fe-reiche Stelle der Legierung IV unter der Oberfläche mit Verschiebung des Verhältnisses Au : Ag nach der Au-reicheren Seite. Au 4315 > Ag 4311 [bei b) und c) sind diese Linien intensitätsgleich].

Fig. 5. Fe-Gehalt an der Oberfläche.
⊢ Ag = Vergleichslinie 4311. ↾ Ca = Linien. ⌜ Fe = Vergleichslinien.

annehmen muß, daß an dieser Stelle ein Au—Fe-Mischkristall vorliegt. Durch die Eisenverunreinigung ist also ein Bereich von etwa 5 mg der Legierung zerstört worden.

Um festzustellen, ob das Eisen vielleicht doch nur an einzelnen wenigen Oberflächenstellen sitzt, wurde außerdem auch eine Art Mittelung über einen größeren Oberflächenbereich derart vorgenommen, daß die untere Elektrode etwa $1^1/_2$ cm in ihrer Längsrichtung während einer Aufnahme

[1]) An derselben Stelle liegt die Fe-Linie 4315,1 (5,3), deren Intensität jedoch bei diesem Fe-Gehalt nicht so groß ist, um die vorliegende Verstärkung der Au-Linie hervorzurufen. Die Änderung des Verhältnisses Au : Ag kann beispielsweise auch kontrolliert werden an Au I 4811,6 und Ag 4874,2, die im nicht reproduzierten Spektralbereich liegen.

verschoben wurde. Aus dem sehr deutlich erhöhten Eisengehalt bei allen derartigen Aufnahmen (vgl. Fig. 5c) muß man schließen, daß doch an sehr vielen Oberflächenstellen wesentlich mehr Eisen vorhanden ist als im Innern, da bei diesem Verfahren in bevorzugtem Maße nur Oberflächenmaterial zur Verdampfung gelangt.

Ein metallographisch erwähnenswerter Befund zeigte sich an der Probe III der Reihe A. Beim Ziehen dieser Probe nach dem Schmelzen im Vakuum riß diese an einer Stelle ab. Die spektrographische Untersuchung der Rißstelle ergab eine beträchtliche Menge Fe, aber auch eine Reihe anderer Elemente, nämlich Zn, Pb, Al, Cu, Ca, Ba, Sr, Mg und Si. Es scheint eine Seigerung eingetreten zu sein, die das Reißen des Stabes beim Ziehen verursacht hat. Diese Elemente wurden auch bei den übrigen Proben fast ausschließlich an der Oberfläche gefunden, zeigen also eine ähnliche Verteilung wie das Fe.

Zusammenfassend ergibt die spektrographische Untersuchung, daß der weitaus größte Teil der Fe-Beimengungen an der Oberfläche der Proben sitzt, wobei man aber keineswegs annehmen darf, daß es sich hierbei ausschließlich nur um zufällige, etwa durch die mechanische Bearbeitung hineingelangte Verunreinigungen handelt; das zeigt insbesondere der vorher erwähnte Befund über die Verteilung der anderen metallischen Beimengungen. Wichtig ist weiterhin die Feststellung, daß im Innern aller Proben nahezu der gleiche Fe-Gehalt von 10^{-4}% angetroffen wurde, und daß an Stellen mit größeren Eisenmengen aus der Verschiebung des Verhältnisses Au : Ag das Auftreten von Au—Fe-Mischkristallen gefolgert werden konnte. Diese Ergebnisse machen es wahrscheinlich, daß im Innern der Proben der Fe-Gehalt größtenteils gelöst war und daß die von Probe zu Probe stark wechselnde Ferromagnetisierung σ (vgl. Tabelle 1 und 2) hauptsächlich von an der Oberfläche sitzenden Fe-Partikeln herrührt.

Für die großzügige Überlassung des wertvollen Versuchsmaterials sprechen wir der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, Zweigniederlassung *Pforzheim*, unseren verbindlichsten Dank aus. Für die Untersuchung wurden Mittel aus einem von der Notgemeinschaft dem einen von uns (Seemann) zur Verfügung gestellten Sachkredit verwendet, wofür auch an dieser Stelle der Dank ausgesprochen wird.

München, Physik. Institut d. Universität, September 1934.

Die Temperaturabhängigkeit der Ultrarotabsorption von Kristallen.

I. Beobachtungen an Flußspat und Kalkspat.

Von **Frank Matossi** und **Helmut Brix** in Breslau.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Oktober 1934.)

1. Einleitung. 2. Versuchsanordnung. 3. Ergebnisse der Beobachtungen an Flußspat. 4. Ergebnisse der Beobachtungen an Kalkspat. 5. Zusammenfassung.

1. Einleitung. Vor längerer Zeit hatte Schaefer die Dispersionstheorie des anharmonischen Oszillators[1]) durchgeführt und dabei das merkwürdige und mit der Erfahrung im Widerspruch stehende Ergebnis erhalten, daß Ober- bzw. Kombinationsschwingungen keine anomale Dispersion zeigen sollten, sich also in Absorption optisch nicht nachweisen lassen dürften. Wie später Kallmann und Gordon[2]) gezeigt haben, kommt dieses Resultat nur dadurch zustande, daß der Einfluß der *freien* Schwingung hier genau so, wie dies in der gewöhnlichen Dispersionstheorie üblich ist, vernachlässigt wurde. Läßt man diese Vernachlässigung fallen, dann erhält man auch für Oberschwingungen anomale Dispersion, also Absorption, und zwar ist die Stärke der Anomalie gegeben durch den Anregungszustand der freien Grundschwingung. Da diese mit wachsender Temperatur stärker angeregt wird, müßte man einen „Anregungseffekt" derart erwarten, daß die Absorption in den Oberschwingungen mit zunehmender Temperatur ansteigt; für die Grundschwingung dagegen ergibt die Theorie keinen solchen Einfluß der Temperatur[3]). Da sich die älteren Arbeiten fast ausschließlich mit Grundschwingungen befassen, fehlten Beobachtungen über Oberschwingungen bisher so gut wie völlig.

Wir wählten zur genaueren Untersuchung dieses Problems der Temperaturabhängigkeit der Ultrarotabsorption zunächst Kalkspat, dessen Spektrum gut bekannt ist[4]). Zu dem gleichen Zweck sollte auch Flußspat

---

[1]) Cl. Schaefer, Ann. d. Phys. **67**, 407, 1922. — [2]) H. Kallmann u. W. Gordon, Ann. d. Phys. **70**, 121, 1923. — [3]) Das Ergebnis der Theorie läßt sich in der Sprache der klassischen Physik leicht anschaulich deuten: Nicht angeregte freie Schwingung heißt ja, daß man im Grunde ein *ruhendes* Molekül betrachtet. Dort ist sozusagen die Amplitude in Strenge unendlich klein, also eine Anharmonizität unmöglich. Erst wenn in irgendeiner Weise, etwa durch Temperaturbewegung oder auch vorangegangene Absorption der Grundschwingung, das Molekül zu Schwingungen angeregt ist, ist es auch zur Absorption von Oberschwingungen fähig, deren Intensität mithin von der Temperatur in der oben angegebenen Weise abhängen muß. — [4]) Cl. Schaefer, C. Bormuth u. F. Matossi, ZS. f. Phys. **39**, 648, 1926.

untersucht werden, von dem allerdings noch keine Oberschwingungen gemessen waren. Es war daher zunächst notwendig, das ganze uns zugängliche Spektrum (2 bis 20 μ) nach Ober- bzw. Kombinationsschwingungen abzusuchen. Flußspat hat zwei Grundfrequenzen, eine aktive und eine inaktive, von denen die aktive aus Reststrahl- bzw. Reflexionsmessungen angenähert bekannt ist[1]), die inaktive aber bisher auch im Raman-Effekt nicht gefunden werden konnte[2]), da die hohe Symmetrie des Flußspatgitters das Fehlen der betreffenden Raman-Linien zur Folge hat. Es mußte hier unter Umständen möglich sein, aus dem Kombinationsschwingungsspektrum die Grundfrequenzen genauer zu bestimmen.

Die Messungen, über die hier berichtet werden soll, werden zeigen, daß sowohl bei Flußspat als auch bei Kalkspat eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Oberschwingungen festzustellen ist, daß sie aber nicht als der gesuchte Anregungseffekt gedeutet werden kann, da augenscheinlich der Einfluß der Dämpfung, die ja ebenfalls temperaturabhängig ist, den Anregungseffekt überdeckt. In dem nachfolgenden Teil II dieser Untersuchungen[3]) wurden deshalb noch weitere Kristalle herangezogen; sie lieferten das Ergebnis, daß bei einigen Sulfaten der Anregungseffekt deutlich auftrat.

2. Versuchsanordnung. Es wurde die übliche Ultrarotapparatur benutzt. Als Lichtquelle diente ein Nernst-Faden, der bei 110 Volt Spannung mit 0,8 Amp. geheizt wurde. Die Strahlung wurde, nachdem sie die Absorptionseinrichtung durchlaufen hatte, durch ein Spiegelspektrometer mit Wadsworth-Einrichtung zerlegt. Die Intensität wurde durch ein Mikroradiometer gemessen, das auf einer erschütterungsfreien Aufhängung stand. Der Klappschirm zum Absperren der Strahlung befand sich vor der Absorptionseinrichtung. Er bestand im Gebiet von 2 bis 4 μ aus Metall, von 4 bis 11 μ aus Glas und von 11

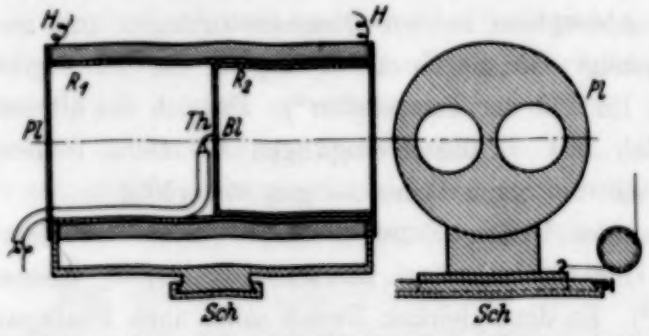


Fig. 1. Absorptionsgefäß für hohe Temperaturen. Links axialer Schnitt, rechts Vorderansicht. Heizwicklung mit Asbest punktiert.

[1]) L. Kellner geb. Sperling, ZS. f. Phys. **56**, 219, 1929. — [2]) G. Landsberg u. L. Mandelstam, ZS. f. Phys. **50**, 769, 1928. — [3]) F. Matossi u. H. Kindler, ZS. f. Phys. **92**, 312, 1934.

bis 18 μ aus Flußspat. Die ganze Aufstellung wurde in der üblichen Weise gegen thermische Störungen geschützt.

Die Absorptionseinrichtung für hohe Temperaturen zeigt Fig. 1. Ein Messingrohr R_1, dessen Länge 12 cm und dessen Innendurchmesser 6 cm betrug, war mit einer Heizwicklung umgeben. In dieses Rohr konnte ein zweites, R_2, eingeschoben werden, das eine Platte mit zwei gleich großen symmetrisch angeordneten Blenden *Bl* trug. Auf die eine Blende konnte mit Hilfe von Federn der zu untersuchende Kristall festgeklemmt werden. Zwei Messingplatten *Pl*, die ebenfalls mit zwei Öffnungen versehen waren, verschlossen die Enden der Rohre. Die gesamte Innenoberfläche war mit Asbest ausgelegt. Das Ganze war auf einem Schlitten *Sch* befestigt, der es ermöglichte, abwechselnd die freie Strahlung und die durch den Kristall hindurchgelassene Strahlung zu messen. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Thermoelements *Th* gemessen. Die ganze Einrichtung befand sich in einem doppelwandigen Gefäß, das durch fließendes Wasser gekühlt wurde. Durch diese Maßnahmen gelang es, Störungen durch die Heizung völlig zu vermeiden.

Ist die Klappe geschlossen, so strahlt der Ofen (mit der Intensität S_0), der Kristall (Intensität S_{kr}) und die Klappe[1]) (Intensität S_{kl}) auf die Lötstelle des Mikroradiometers; wird die Klappe geöffnet, so besteht die Strahlung aus den Komponenten S_0, S_{kr} und S_d, dem durch den Kristall hindurchgelassenen Teil der freien Strahlung. Der Ausschlag des Meßinstruments ist also proportional der Differenz der Strahlungsintensitäten $S_d - S_{kl}$. Ähnlich liegt es, wenn die freie Blende in den Strahlengang geschoben wird. Der Ausschlag ist dann proportional $S_{fr} - S_{kl}$ (S_{fr} = freie Strahlung). Kontrollmessungen ergaben, daß die Strahlung der Klappe tatsächlich so klein war, daß sie keinen merklichen Ausschlag des Mikroradiometers hervorrief. Das Verhältnis der beiden Ausschläge ist daher mit ausreichender Genauigkeit gleich $S_d : S_{fr}$, also gleich der Durchlässigkeit in Prozenten der freien Strahlung.

Die Absorptionseinrichtung für tiefe Temperaturen weicht prinzipiell von denen ab, die andere Forscher bisher benutzt haben. Sie sollte es gestatten, bei möglichst sparsamem Verbrauch von flüssiger Luft eine Abkühlung auf tiefe Temperatur zu erreichen, wobei allerdings darauf verzichtet wurde, auch auf Zwischentemperaturen längere Zeit konstant einstellen zu können. Die Kühlung wurde im Prinzip dadurch erreicht, daß der Kristall sich in guter Berührung mit einem Kupferklotz befand, von dem

[1]) Die Klappe strahlt natürlich nur wenig, da ihre Temperatur kaum von der der Lötstelle abweicht.

dicke Kupferstäbe in drei Gefäße mit flüssiger Luft tauchten. Durch Wärmeleitung kühlte sich dann der Kristall auf etwa — 168° C ab[1]). Der Verbrauch an flüssiger Luft betrug etwa 1,5 Liter für jeden Meßabend. Leider war es mit dieser einfachen Anordnung noch nicht möglich, alternierende Messungen vorzunehmen. Es bedurfte zahlreicher Kontrollmessungen, um sichere Resultate zu erhalten. Da die Apparatur in dieser Hinsicht später wesentlich verbessert wurde, werden die Einzelheiten in Teil II mitgeteilt.

Im allgemeinen wurden Isothermen aufgenommen, und zwar bei — 168° C, 20° C und 300° C. Die Messungen waren gut reproduzierbar.

3. Ergebnisse der Beobachtungen an Flußspat. Uns stand ein wasserklarer Kristall zur Verfügung[2]). Zur Untersuchung der Durchlässigkeit benutzten wir Platten von 7 mm, 3,5 mm, 0,5 und 0,1 mm Dicke. In dem ganzen untersuchten Gebiet von 5 bis 18 μ fanden wir nur ein Durchlässigkeitsminimum bei 13,8 μ, welches bei tiefer Temperatur deutlich in Erscheinung tritt, bei höherer Temperatur aber verschwindet (Fig. 2).

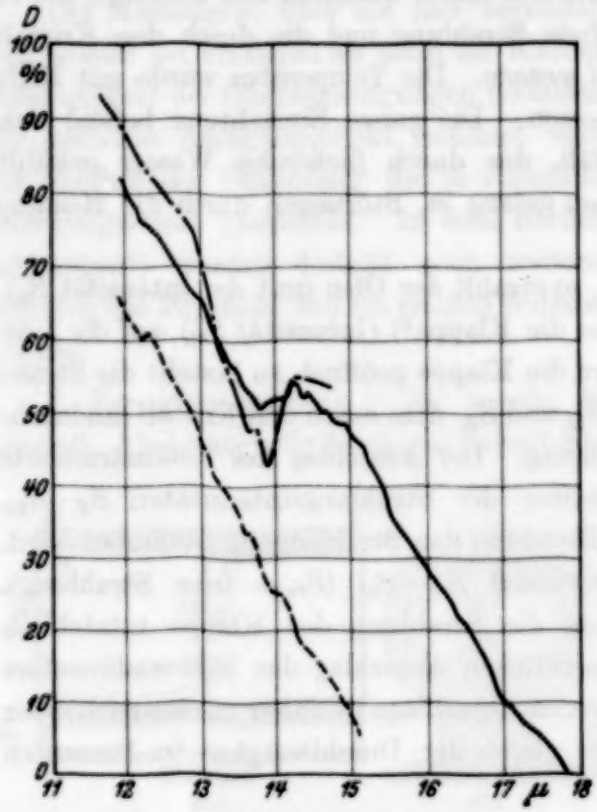


Fig. 2. Durchlässigkeit von Flußspat. — · — · — — 168° C, ——— + 20° C, - - - - - + 330° C.

Für die Erklärung der Absorptionsstelle bei 13,8 μ ergeben sich nun zwei Möglichkeiten. Entweder könnte es eine Kombinationsschwingung der aktiven (ν_1) mit der noch unbekannten inaktiven Frequenz (ν_0) sein oder eine reine Oberschwingung der aktiven Frequenz. Nehmen wir zunächst die erste Möglichkeit an.

[1]) Nach Abschluß unserer Messungen erschien eine Arbeit von Hettner (ZS. f. Phys. **89**, 234, 1934) über die Absorption von festem HCl, in der unabhängig von uns ebenfalls die metallische Ableitung zur Abkühlung benutzt wird. — [2]) Das Material wurde uns liebenswürdigerweise durch die Firma E. Leitz, Wetzlar, überlassen.

Die Lage der aktiven Eigenschwingung ν_1 kann man in erster grober Annäherung aus dem bekannten Reflexionsmaximum bei 32,8 μ entnehmen. Faßt man dann die Bande bei 13,8 μ als $\nu_0 + \nu_1$ auf, was unter der gemachten Voraussetzung am wahrscheinlichsten wäre, dann berechnet sich hieraus die Wellenlänge von ν_0 zu 23,8 μ. Dieser Wert für ν_0 ist aber nicht sehr wahrscheinlich, da dann die Bindungskraft f' zwischen den Fluoratomen größer sein müßte als die Kraft f zwischen Ca und F. Aus den Gleichungen[1])

$$\nu_0^2 = \frac{2f' + f}{m_F}, \quad \nu_1^2 = \frac{f(m_{Ca} + 2m_F)}{m_{Ca} \cdot m_F}$$

(m_{Ca}, m_F bzw. die Massen der Ca- und F-Atome) folgt nämlich $f'/f = 1{,}35$. Im allgemeinen liegt außerdem bei linearen dreiatomigen Molekülen vom Typus XY_2 die inaktive Frequenz bei längeren Wellen als die aktive Valenzschwingung, so daß die hier diskutierte Deutung nicht annehmbar erscheint.

Die andere Möglichkeit ist die, 13,8 μ als die zweite Oberschwingung der aktiven Frequenz aufzufassen. Die letztere würde dann, wenn man von einer Verstimmung absieht, bei 41,4 μ liegen. Die Deutung von 13,8 μ als Duodezime hat große Wahrscheinlichkeit für sich: Jede Eigenschwingung ($\bar{\nu}$) stimmt bekanntlich[2]) mit der zugehörigen Reflexionsfrequenz ν_R nicht genau überein. Bei starken Eigenschwingungen muß immer $\bar{\nu} < \nu_R$ sein. Nach einer Näherungsformel von Försterling ergibt sich für Flußspat eine Verschiebung von etwa 15 μ. Zu einer genaueren Rechnung nach Havelock fehlen hier die notwendigen Daten. Der Betrag, der sich bei unserer Deutung ergebenden Verschiebung (8,6 μ) zwischen $\bar{\nu}$ und ν_R liegt jedenfalls in derselben Größenordnung, wie er von Barnes und Czerny[3]) bei Alkalihalogeniden gefunden wurde. Wir glauben daher, daß wir das Minimum bei 13,8 μ zwanglos mit der zweiten Oberschwingung der aktiven Frequenz identifizieren können. Die inaktive Frequenz bleibt daher noch immer unbekannt.

Die Beobachtungen zwischen 5 und 18 μ ergaben im allgemeinen, daß außerhalb des Minimums die Absorption mit wachsender Temperatur steigt. Der Verlauf des Extinktionskoeffizienten (k)[4]) und dessen Temperatur-

---

[1]) M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes. 2. Aufl., 1923, S. 627. — [2]) Vgl. Cl. Schaefer u. F. Matossi, Das ultrarote Spektrum. Berlin 1930. S. 149 und 313. — [3]) R. Bowling Barnes u. M. Czerny, ZS. f. Phys. **72**, 447, 1931; R. Bowling Barnes, ebenda **75**, 723, 1932. — [4]) k ist definiert durch $I = I_0 e^{-kd}$, I = durchgelassene, I_0 = auffallende Strahlung, d = Schichtdicke. Der Temperaturkoeffizient ist nach Reinkober und Kipcke als das *Verhältnis* der k-Werte für die jeweils betrachtete hohe und niedrige Temperatur definiert.

koeffizient stimmen befriedigend mit den älteren Messungen von Reinkober und Kipcke[1]) überein, abgesehen von einer von diesen Autoren beobachteten Anomalie bei etwa 10 μ, die von uns nicht gefunden wurde (Fig. 3).

Die Intensität der Duodezime bei 13,8 μ nimmt, wie Fig. 2 zeigt, mit wachsender Temperatur ab; von dem gesuchten Anregungseffekt ist also in diesem Fall nichts zu bemerken. Wir gehen auf diese Verhältnisse im Zusammenhang mit den Kalkspatmessungen weiter unten ein.

Im Laufe der Untersuchung zeigte sich bei Flußspat ein interessantes Nebenresultat (Fig. 4). Nachdem der Kristall auf 300° C erhitzt wurde,

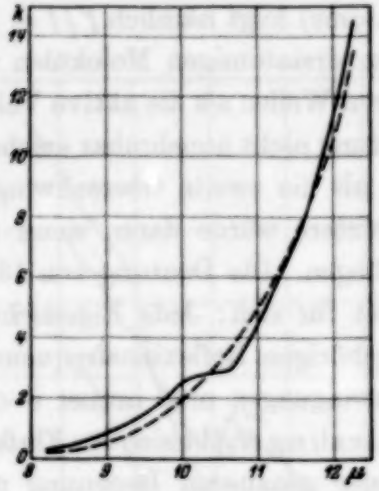


Fig. 3. Extinktionskoeffizient von Flußspat.
——— Reinkober u. Kipcke.
– – – Matossi u. Brix.

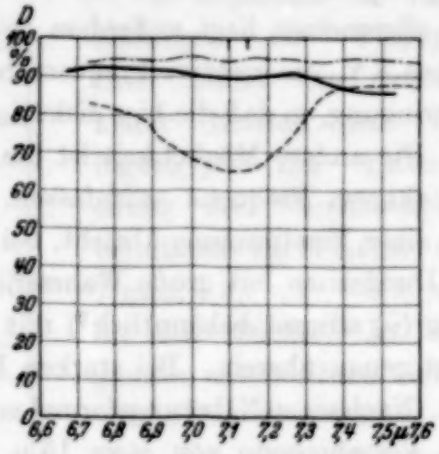


Fig. 4. Durchlässigkeit von Flußspat.
——— vor Erhitzung, – – – – nach Erhitzung,
–·–·– nach Reinigung in HNO_3.

trat bei 7,1 μ ein neues Minimum auf, welches vorhanden blieb, auch wenn der Kristall wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt war. Es verschwand dagegen, wenn der Kristall in Salpetersäure gewaschen wurde. Dieses Verfahren ließ sich beliebig oft mit dem gleichen Ergebnis wiederholen. Das hier beobachtete Minimum fällt nun mit der Eigenfrequenz der Carbonate nahe zusammen. Durch das Zusammenwirken der hohen Temperatur, des Kohlensäure- und Wasserdampfgehaltes der Luft hat sich offenbar eine dünne Schicht von Calciumcarbonat auf dem Kristall gebildet. 7,1 μ ist nun gerade die Wellenlänge des Reflexionsmaximums der Carbonate, das also zu einem erhöhten Reflexionsverlust führt, der sich in einer scheinbaren Verminderung der Durchlässigkeit kundtut, während das Absorptionsmaximum von $CaCO_3$, das bei etwa 7,4 μ liegt, nicht in Erscheinung tritt. Die Carbonatschicht muß daher so dünn sein, daß ihre Absorption nicht in

[1]) O. Reinkober u. H. Kipcke, ZS. f. Phys. **48**, 205, 1928.

Frage kommt. Nach einer Überschlagsrechnung auf Grund der bekannten Absorption von Kalkspat[1]) kann ihre Dicke höchstens 26 mμ, also etwa zehn Molekülschichten betragen haben.

4. Ergebnisse der Beobachtungen an Kalkspat. Die Ergebnisse unserer Messungen an den bekannten Kombinationsfrequenzen zweiter und dritter Ordnung von Kalkspat zeigen die Fig. 5 und 6. Für Zimmertemperatur stimmen die beobachteten Werte der Durchlässigkeit mit den Ergebnissen von Schaefer, Bormuth und Matossi (l. c.) überein. Bei 3,1 μ fehlt die Messung bei — 168° C, da sich hier eine Störung bemerkbar machte,

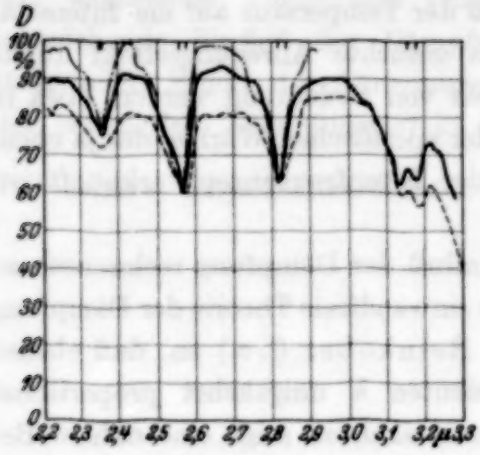


Fig. 5.

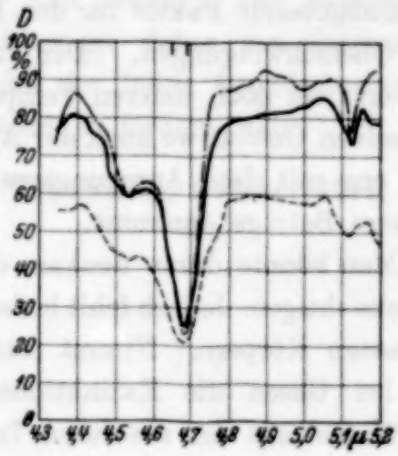


Fig. 6.

Durchlässigkeit von Kalkspat.

die vielleicht der in der Nähe liegenden Wasserbande zuzuschreiben ist. Dies könnte eine Folge ungleichmäßiger Abkühlung des Absorptionsgefäßes sein, wodurch die Möglichkeit gegeben wäre, daß sich auf dem Kristall Wasser niederschlägt. Eine ähnliche Störung wurde auch schon von Reinkober[2]) beobachtet, konnte von ihm aber durch intensive Trocknung des Gefäßes behoben werden. Da dieses Mittel bei uns versagte und andererseits bei 4,5 μ, wo ebenfalls eine Wasserbande vorhanden ist, von uns niemals eine Störung beobachtet wurde, ist die Deutung der bei uns aufgetretenen Anomalie jedoch noch nicht sichergestellt.

Die Figuren zeigen, daß die Durchlässigkeit außerhalb der Eigenschwingung mit wachsender Temperatur erheblich abnimmt, dagegen im Minimum der Durchlässigkeit fast dieselbe bleibt; die Absorptionsstellen werden also

[1]) F. Matossi u. F. Dane, ZS. f. Phys. **45**, 501, 1927. — [2]) O. Reinkober, ebenda **3**, 318, 1920.

mit wachsender Temperatur schwächer und breiter. Dasselbe Verhalten ergab sich, wie oben erwähnt, auch bei der Duodezime der Flußspatschwingung.

Nach der in der Einleitung angedeuteten Theorie müßte man das Gegenteil erwarten; die Intensität der Absorptionsmaxima müßte mit der Temperatur wachsen. Die Beobachtungen zeigen dagegen ein Verhalten, wie es der Temperatureinfluß auf die *Dämpfung* der Eigenschwingungen zur Folge hätte. Die Dämpfung wächst mit der Temperatur, infolgedessen nimmt die Maximalabsorption mit der Temperatur ab. Die Dämpfung ist also nach diesen Beobachtungen bei Kalkspat und ebenso bei Flußspat der maßgebende Faktor für den Einfluß der Temperatur auf die Intensität der Oberschwingungen. Der von uns gesuchte Anregungseffekt dürfte hier erst bei noch tieferen Temperaturen von Bedeutung werden, etwa in demselben Gebiet, wo auch der Abfall der spezifischen Wärme, der ja ebenfalls eng mit dem Anregungszustand der Eigenfrequenzen verknüpft ist, stärkere Beträge annimmt.

Man könnte daran denken, den Einfluß der Dämpfung rechnerisch zu berücksichtigen. Jedoch fehlt bisher eine einwandfreie Theorie der Dämpfung bei festen Körpern. Nimmt man mit Reinkober (l. c.) an, daß ebenso wie bei Gasen die Extinktionskoeffizienten k umgekehrt proportional der Wurzel aus der absoluten Temperatur sind, so zeigt eine nähere Betrachtung unserer Messungen, daß unsere k-Werte nicht so stark abfallen, wie es nach dieser Annahme der Fall sein müßte. Die Abweichung könnte wohl durch den gesuchten Anregungseffekt verursacht sein, jedoch möchten wir diesen Schluß hier nur mit Vorbehalt ziehen. Der nachstehende zweite Teil unserer Untersuchungen an Oberschwingungen wird dagegen zeigen, daß bei Sulfaten der Anregungseffekt einwandfrei nachgewiesen werden kann.

Zum Schluß sei noch auf den Verlauf der Temperaturabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten in der Nähe einer Absorptionsstelle hingewiesen. Aus den Fig. 2, 5 und 6 kann man sofort entnehmen, daß der Temperaturkoeffizient von k innerhalb der Absorptionsstelle ein *Minimum* durchläuft, um erst hinter der Eigenschwingung, nach langen Wellen zu, stark anzusteigen. Ein ganz ähnlicher Verlauf wird auch bei den in Teil II untersuchten Schwingungen zu bemerken sein. Reinkober und Kipcke (l. c.) hatten aus ihren Messungen an Quarz und Flußspat, die allerdings nicht bis in die Nähe der Eigenfrequenz heranreichten, durch Extrapolation geschlossen, daß dort gerade ein Maximum sein müsse. Nach unserem Befund scheinen die Verhältnisse also im allgemeinen etwas

komplizierter zu liegen als nach den wenigen Messungen von Reinkober und Kipcke erwartet werden konnte.

5. Zusammenfassung. Es wird die Durchlässigkeit von Flußspat und Kalkspat bei verschiedenen Temperaturen von —168 bis 300° C im kurzwelligen Ultrarot untersucht.

Bei Flußspat wird ein Durchlässigkeitsminimum bei 13,8 μ gefunden, das als Duodezime der aktiven Grundschwingung gedeutet wird. Die aktive Eigenfrequenz von Flußspat liegt daher bei 41,4 μ. Bei hoher Temperatur bildet sich eine sehr dünne Schicht aus $CaCO_3$.

Die Kombinationsschwingungen von Kalkspat und Flußspat werden mit wachsender Temperatur schwächer und breiter. Der intensitätsschwächende Einfluß der Dämpfung überwiegt daher den intensitätssteigernden Effekt des Anregungszustandes der freien Grundschwingung, der neben dem Dämpfungseffekt theoretisch zu fordern wäre.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität, Oktober 1934.

Die Temperaturabhängigkeit der Ultrarotabsorption von Kristallen.

II. Beobachtungen an Sulfaten und Glimmern.

Von **Frank Matossi** und **Heinrich Kindler** in Breslau.

Mit 22 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Oktober 1934.)

1. Einleitung. 2. Versuchsanordnung. 3. Das Kombinationsschwingungsspektrum der Sulfate. 4. Das Kombinationsschwingungsspektrum von Muskowit und Klinochlor. 5. Die Messung der Temperaturabhängigkeit der Absorption. 6. Diskussion der Ergebnisse. 7. Zusammenfassung.

1. Einleitung. Im ersten Teil dieser Untersuchung[1]) wurde gezeigt, daß die Temperaturabhängigkeit der Intensität der Oberschwingungen von Kalkspat im wesentlichen durch den Einfluß der Dämpfung bedingt ist. Der theoretisch zu erwartende Einfluß des Anregungszustandes der freien Grundschwingung („Anregungseffekt"), der mit wachsender Temperatur die Intensität steigern müßte, konnte dort nicht beobachtet werden. Zur genaueren Untersuchung dieser Verhältnisse wurden nun die Beobachtungen auf ein größeres Material ausgedehnt, wobei vor allem darauf Rücksicht zu nehmen war, möglichst einfache Kombinationen, darunter auch Grundschwingungen selbst, zu untersuchen.

Wir wählten für unsere Messungen drei Sulfate und zwei Silikate aus, und zwar Anhydrit ($CaSO_4$), Coelestin ($SrSO_4$), Baryt ($BaSO_4$), Muskowit [$KAl_2(OH)_2(Si_3AlO_{10})$] und Klinochlor [$AlMg_5(OH)_8(Si_3AlO_{10})$]. Gleichzeitig war dadurch die Gelegenheit gegeben, das Kombinationsschwingungsschema dieser Kristalle aufzustellen.

2. Versuchsanordnung. Die Messung bei hohen Temperaturen bis 300° C geschah in derselben Weise wie in I. Für tiefe Temperaturen wurde eine gegenüber I. im Prinzip ähnliche, aber in den Einzelheiten verbesserte Anordnung benutzt, die es gestattete, alternierende Messungen vorzunehmen; sie soll hier genauer beschrieben werden.

Der Apparat (Fig. 1) bestand aus einem Kupferzylinder von 2,5 mm Wandstärke, 70 mm Länge und 60 mm lichter Weite. An ihn waren drei 8 mm starke Kupferstäbe (K) angesetzt, die in drei Dewargefäße mit flüssiger Luft tauchten. Durch Wärmeleitung kühlte sich dann das Innere des Zylinders ab. Eine feststehende Kupferscheibe, die eine exzentrische, kreisförmige Öffnung von 18 mm Durchmesser besaß, teilte den Zylinder in zwei Abschnitte. An dieser Platte war dann eine drehbare Scheibe (D)

[1]) F. Matossi u. H. Brix, ZS. f. Phys. **92**, 303, 1934, zitiert als I.

befestigt. Sie trug zwei gleichgroße, symmetrische Blenden, deren eine durch den Kristall bedeckt wurde. Durch einen Anschlag wurde erreicht, daß sich der Ausschnitt der feststehenden Platte jeweils mit einer der beiden Blenden der beweglichen Scheibe deckte. Um die Luft im Absorptionsgefäß zu trocknen, waren in die beiden Kammern zwei Schälchen (S) mit zusammen etwa 16 ccm P_2O_5 gestellt worden. Das Phosphorpentoxyd wurde täglich erneuert. Außerdem wurden die Kristalle vor jeder Messung bei tiefer Temperatur längere Zeit auf 200° C erhitzt, um oberflächliche Spuren von Feuchtigkeit zu vertreiben. Die Stirnseiten des Zylinders bestanden aus Hartgummischeiben mit je einer Öffnung für den Durchtritt der Strahlung. Diese Aussparung wurde zunächst mit einer Sylvinplatte verschlossen. Da aber unsere Fenster (F) aus natürlichem Sylvin bei 3 μ etwa 95% der einfallenden Strahlung absorbierten (teils infolge der bekannten Verunreinigungen durch NH_4Cl, teils infolge ihrer hygroskopischen Eigenschaften), wurden sie später entfernt und durch Glimmerfenster ersetzt. Um ein Beschlagen der Verschlußplatten zu verhüten, wurden sie durch ein darübergelegtes Gitter aus Nickelindraht geheizt. Diese Maßnahmen genügten, um Feuchtigkeitsniederschläge auf dem Meßkristall zu verhindern. Die Temperatur des Kristalls wurde durch ein Thermoelement (Th) gemessen, das sich in der freien Öffnung der feststehenden Platte befand. Unter Berücksichtigung der Fehlerquellen (nicht ganz gleichmäßige Abkühlung des Apparates, Erwärmung des Kristalls durch die Zustrahlung des Nernststiftes) ergab sich die Kristalltemperatur zu -125^0 C $\pm 5^0$, also nicht ganz so niedrig wie in I. Der Verbrauch an flüssiger Luft war gering. Mit 2 Litern konnten 35 Punkte der Isothermen gemessen werden. Die Absorptionseinrichtung wurde durch einen Schnurzug, der durch die Öffnungen $Ö$ in den Zylinder eintrat und der mit der drehbaren Scheibe verbunden war, vom Beobachtungsplatz aus betätigt. Die Reproduktionsfähigkeit der Ausschläge war, von thermischen und Nernstbrennerschwankungen abgesehen, sehr gut.

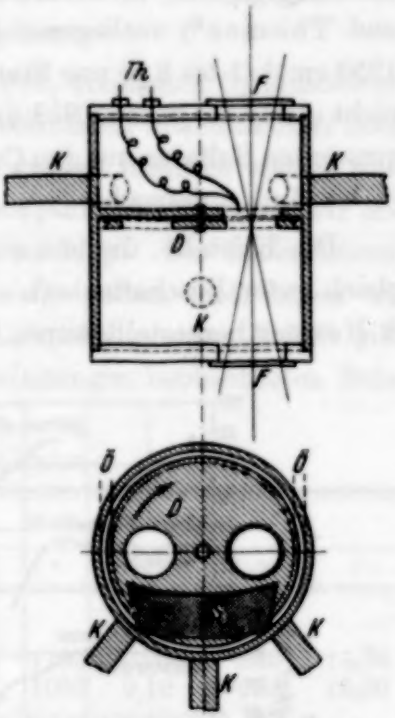


Fig. 1. Absorptionsgefäß für tiefe Temperaturen. Oben: Axialer Schnitt. Unten: Vorderansicht nach Wegnahme der Stirnplatte.

3. Das Kombinationsschwingungsspektrum der Sulfate. Zunächst ergab sich die Notwendigkeit, das Absorptionsspektrum der drei Sulfate Anhydrit, Baryt und Coelestin in dem Gebiet von 5000 bis 500 cm^{-1} (2 bis 20 μ) genauer zu untersuchen, um das Spektrum zu deuten, da hierüber nur überholte Messungen von W. W. Coblentz[1]) und orientierende von Schaefer und Thomas[2]) vorliegen. Da Coblentz für das Gebiet von 10000 bis 1250 cm^{-1} (1 bis 8 μ) nur Steinsalzdispersion benutzte, sind seine Ergebnisse nicht genügend genau. Schaefer und Thomas dagegen haben von den drei genannten Sulfaten nur den Coelestin in dem Bereiche von 5000 bis 1660 cm^{-1} (2 bis 6 μ) untersucht.

Die Kristalle, die uns zur Verfügung standen, waren leider nicht von gleich guter Beschaffenheit. Die Plättchen, die von der Firma Dr. Steeg & Reuter hergestellt waren, hatten folgende Dicken: Anhydrit: 2,02 mm,

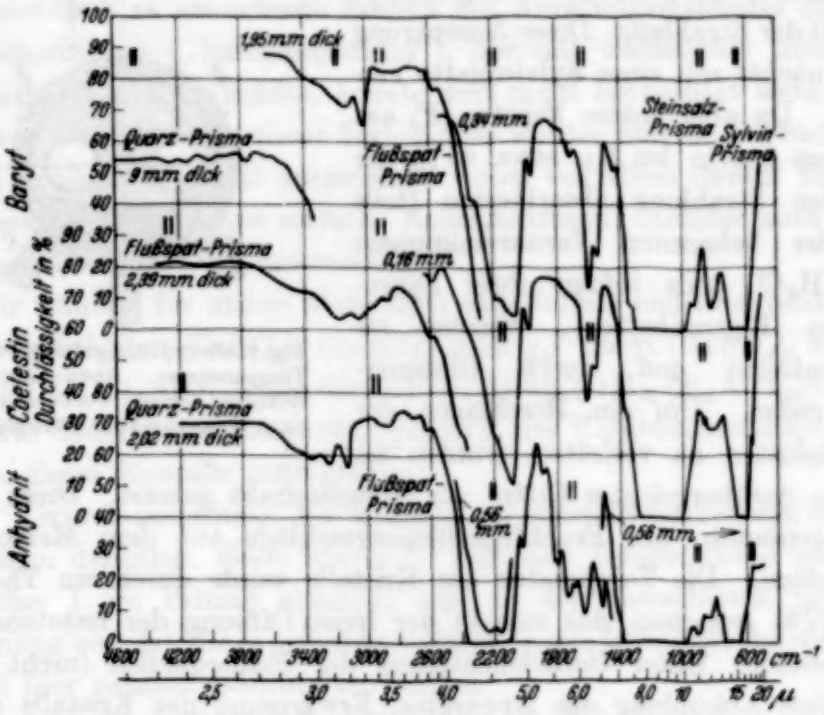


Fig. 2. Das Spektrum der Sulfate.

0,56 mm; Coelestin: 2,39 mm, 0,16 mm; Baryt: 9,0 mm, 1,95 mm, 0,45 mm und 0,34 mm. Sie waren zwar klar, zum Teil jedoch recht rissig, so daß nur relative Aussagen über die Durchlässigkeit möglich sind. Ausgezeichnet waren die Barytkristalle von 1,95 mm und 0,45 mm Dicke,

[1]) W. W. Coblentz, Investigations of infrared spectra, Part III. — [2]) Cl. Schaefer u. M. Thomas, ZS. f. Phys. **12**, 330, 1923.

ebenso gut der Coelestin von 0,16 mm. Die Kristalle, die alle zweiachsig sind, waren senkrecht zur ersten Mittellinie geschnitten, mit Ausnahme des Anhydrits von 2,02 mm, der $\parallel (100)$, und des Coelestins von 2,39 mm, der $\parallel (010)$ orientiert war.

In Fig. 2 ist die Durchlässigkeit der drei Sulfate in Abhängigkeit von der Wellenzahl für Zimmertemperatur angegeben.

An den Stellen, an denen die beiden aktiven, dreifachen Grundschwingungen des SO_4-Ions absorbieren, waren die benutzten Schichtdicken noch um ein Vielfaches zu groß. Es trat in einem großen Bereiche völlige Auslöschung ein. Diese Stellen sehr starker Absorption identifizieren wir mit den bekannten Reflexionsstellen bei 9 μ und bei 16 μ. Die beobachteten Reflexionsmaxima, die zum Teil mehrfach aufgespalten sind, lassen wir in der Tabelle 1 folgen, da die Größe ihrer Aufspaltung einen Anhalt gibt für die Deutung der von uns in den Oberschwingungen beobachteten Feinstruktur.

Tabelle 1. Reflexionsmaxima.

	Wellenzahl ν in cm^{-1}, Wellenlänge λ in μ							
	ν	λ	ν	λ	ν	λ	ν	λ
Anhydrit [1]) . .	1163	8,6	1099	9,1				
Coelestin [2]) . .	1198	8,35	1131	8,84	1105	9,05	635	15,75
Baryt [2]) . . .	1205	8,30	1120	8,93	1099	9,10	633	15,80

Tabelle 2. Ramanfrequenzen in cm^{-1}.

	ν_1 (inakt.)	ν_2 (akt.)	ν_3 (inakt.)	ν_4 (akt.)
Anhydrit [3]) . .	499	676	1019	1113, 1129, 1160
Coelestin [4]) . .	?	?	999	?
Baryt [4]) . . .	456	618, 641	985	1142

Um nun die Oberschwingungen berechnen zu können, benötigen wir noch die Frequenzen der inaktiven Schwingungen, die aus dem Ramaneffekt bekannt sind. Wir geben sie in der Tabelle 2 gleichzeitig mit den im Raman-Effekt beobachteten aktiven Frequenzen wieder.

---

[1]) W. W. Coblentz, Investigations of infrared spectra, Part IV. — [2]) Cl. Schaefer u. M. Schubert, Ann. d. Phys. **50**, 283, 1916. — [3]) F. Rasetti, Cim. (N. S.) **9**, 72, 1932. — [4]) Vgl. K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt. Berlin 1931, S. 348; Cl. Schaefer, F. Matossi, H. Aderhold, ZS. f. Phys. **65**, 289, 1930; P. Krishnamurti, Ind. Journ. of Phys. **5**, 169, 1930.

Aus diesen vier Grundschwingungen, die dem $(SO_4)^{-2}$-Radikal zugehören, müßten wir nun alle Ober- und Kombinationsschwingungen ableiten können. Dabei treten aber zwei Komplikationen ein: Aus den Reflexionsstellen kann man nur *annähernd* die Oberschwingungen berechnen, da ja die Reflexionsmaxima gegen die Absorptionsmaxima in charakteristischer Weise verschoben sind. Anderseits sind die Oberschwingungen mehr oder minder verstimmt, so daß man auch bei Benutzung der aus dem Raman-Effekt bekannten Eigenfrequenzen keine unbedingt zwingende Zuordnung erhält.

Tabelle 3. Kombinations-

Anhydrit						Coele-		
Intensität	λ in μ beobachtet	ν in cm^{-1} beobachtet	ν berechnet aus Komb.-Schwingung 430 (ν_1) 665 (ν_2) 960 (ν_3) 1075, 1115 (ν_4)	ν berechnet aus Raman-Effekt 499× 676< 1019× 1121, 1160×	Kombination	Intensität	λ in μ beobachtet	ν in cm^{-1} beobachtet
						schw.	17,85	560
s. st.	14,60	685	665	676	ν_2	s. st.	15,90	630
schw.	11,85	844	845		$2\nu_3 - \nu_4'$?	schw.	12,35	810
schw.	10,99	912	900		$2\nu_3 - \nu_1$?	schw.	11,63	860
s. st.	~ 9	~1100	1075, 1115	1121, 1160	ν_4	s. st.	~ 9	~ 1100
m.	6,53	1532	1525	1639	$\nu_4 + \nu_1$	m.	6,46	1548
st.	6,13	1631	1625	1694	$\nu_2 + \nu_3$	st.	6,20	1612
schw.	5,89	1698	1760	1851	$2\nu_2 + \nu_1$			
m.	5,76	1737	1740 (1720)	1797 (1741)	$\nu_4' + \nu_3, (2\nu_4' - \nu_1)$	schw.	~ 5,85	~ 1700
m.	5,53	1808	1790 (1800)	1836 (1821)	$\nu_4'' + \nu_3, (2\nu_4'' - \nu_1)$			
schw.	5,30	1888	1995	2028	$3\nu_2$			
schw.	4,94	2025	2035	2140	$\nu_4' + \nu_3$	schw.	5,07	1972
st.	4,64	2156	2150	2242	$2\nu_4$	st.	4,79	2088
	4,47	2236	2230	2320			4,56	2192
							(4,17)	(2380)
schw.	3,82	2620	2580	2741	$2\nu_4 + \nu_1$	schw.	3,87	2584
	3,70	2700	2660	2819				
schw.	3,48	2876	2855	2956	$2\nu_4 + \nu_2$	schw.	3,50	2855
m.	3,18	3147	3110	3261	$2\nu_4 + \nu_3$			
			3190	3339				
m.	3,07	3255	3225	3360	$3\nu_4$	m.	3,28	3055
	2,98	3355	3345	3480			3,15	3184
							(2,94)	(3400)

× im Ramaneffekt gemessen, ○ Reflexionsmaximum, △ geschätzt.

Die beobachteten und die aus den Grundfrequenzen berechneten Kombinationsschwingungen sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Sie sind nach der einfachen Formel berechnet:

$$\nu_{comb} = \sum_{n}^{1\cdots4} s_n \nu_n$$

(s_n sind positive und negative ganze Zahlen). $\nu_1 \ldots \nu_4$ sind die Grundfrequenzen, deren kurzwelligste in drei Komponenten aufgespalten sein kann. Die zur Rechnung verwandten Grundschwingungen sind ebenfalls

ns- frequenzen der Sulfate.

fe-	stin			Baryt						
m⁻¹ b- tet	ν berechnet aus Komb.-Schwingung 460 (ν_1) 660 (ν_2) 930 (ν_3) 1060 (ν_4)	ν berechnet aus 460 △ 635 ○ 999 × 1198, 1131, 1105 ○	Kombination	Intensität	λ in μ beobachtet	ν in cm⁻¹ beobachtet	ν berechnet aus Komb.-Schwingung 470 (ν_1) 650 (ν_2) 950 (ν_3) 1050 (ν_4)	ν berechnet aus 456 × 618 / 641 630 × 985 × 1142 ×	Kombination
60	600	738	$\nu_4 - \nu_1$?						
30	660	635	ν_2	s. st.	15,65	640	650	630	ν_2
10	800		$2\nu_3 - \nu_4$?	schw.	12,35	810	830		$2\nu_2 - \nu_1$?
60	860		$2\nu_2 - \nu_1$?	schw.	10,81	925	850		$2\nu_3 - \nu_4$?
00	1060	1198	ν_4	s. st.	~ 9	~ 1100	1050	1085	ν_4
				schw.	6,99	1432	1420	1441	$\nu_1 + \nu_3$
48	1520	1658	$\nu_4 + \nu_1$	m.	6,51	1536	1520	1598	$\nu_4 + \nu_1$
12	1590	1634	$\nu_2 + \nu_3$	st.	6,27	1592	1600	1615	$\nu_2 + \nu_3$
00	1720	1833	$\nu_4 + \nu_2$	schw.	5,87	1704	1700	1772	$\nu_4 + \nu_2$
72	1990	2197	$\nu_4 + \nu_3$	schw.	5,12	1955	2000	2127	$\nu_4 + \nu_3$
88					4,82	2068			
92	2120	2396	$2\nu_4$	st.	4,61	2160	2100	2284	$2\nu_4$
80)					4,32	2316			
84	2580	2856	$2\nu_4 + \nu_1$	schw.	3,89	2570	2570	2740	$2\nu_4 + \nu_1$
					3,77	2650			
55	2780	3031	$2\nu_4 + \nu_2$	schw.	~ 3,54	~ 2820	2750	2914	$2\nu_4 + \nu_2$
55					3,32	3014			
84	3180	3594	$3\nu_4$	m.	3,19	3135	3150	3426	$3\nu_4$
00)					(2,98)	(3350)			
				schw.	2,66	3762	3800	4056	$3\nu_4 + \nu_2$
					2,50	3997			
				schw.	2,41	4148	4200	4568	$4\nu_4$
					2,35	4252			

in die Tabelle eingetragen. Die daraus berechneten Kombinationsschwingungen sind in Spalte 5 zu finden. Aus den erwähnten Gründen ist die Übereinstimmung sehr schlecht. Um eine bessere Näherung zu erhalten, wurde nun wie folgt vorgegangen: Aus einigen Kombinationen zweiter Ordnung wurden die Grundschwingungen errechnet und so ausgeglichen, daß möglichst geringe Abweichungen auftraten. Die so „berechneten" Grundschwingungen können also selbstverständlich keinen Anspruch darauf erheben, die wahren Werte darzustellen. Mit den so gefundenen Grundfrequenzen wurden dann *alle* Kombinationsschwingungen bestimmt. Die Übereinstimmung mit den beobachteten Werten ist im großen und ganzen zufriedenstellend (siehe Spalte 4). Die Intensitäten sind qualitativ im Einklang mit der vorgesehenen Deutung. Bemerkenswert ist unter anderem, daß wir uns genötigt sahen, die stärkste Kombinationsschwingung einer Kombination zwischen einer aktiven und einer inaktiven Frequenz zuzuschreiben. Ein analoges Verhalten zeigen übrigens auch die Carbonate[1]), wo $\nu_0 + \nu_1$ und $2\,\nu_1$ etwa gleiche Intensität besitzen (ν_0 inaktiv, ν_1 aktiv).

Im einzelnen ist noch folgendes zu bemerken: Beim Anhydrit fällt die Diskrepanz bei $2\,\nu_2 + \nu_1$ und $3\,\nu_2$ auf. Wahrscheinlich ist sie auf Rechnung einer starken Verstimmung der Oberschwingungen von ν_2 zu setzen. Beim Coelestin ist nur bei $2\,\nu_4 + \nu_2$ die Übereinstimmung relativ schlecht. Beim Baryt sind ähnliche Verhältnisse.

Die Deutung der schwachen Frequenzen zwischen 1100 und 500 cm^{-1} (9 bis 20 μ) ist nicht ganz eindeutig, da bei diesen Minimis die äußeren Schwingungen eine Rolle spielen könnten. Obwohl uns diese durch die Messungen von Liebisch und Rubens[2]) bekannt sind, konnten wir Kombinationen mit den äußeren Schwingungen nicht sicherstellen, weil sich hier die Verstimmung anscheinend noch stärker bemerkbar macht. Die in der Tabelle 3 zur Diskussion gestellte Deutung einiger Minima als Differenzschwingungen innerer Frequenzen begegnet insofern gewissen Schwierigkeiten, als ihre Intensität verhältnismäßig groß ist. Immerhin ist es bemerkenswert, daß es gelingt, die Minima zwanglos einzuordnen.

Schließlich sei noch einiges über die Intensität der Oberschwingungen gesagt. Benutzt man als Maß für die Intensität das Integral $\int k_\nu \,\mathrm{d}\,\nu$ (vgl. § 6), so erhält man für die Intensitätsverhältnisse der Oberschwingungen folgende Werte:

Baryt: $J_{4\nu_4} : J_{3\nu_4} : J_{2\nu_4} = 1 : 47 : 2800$ Coelestin: $J_{3\nu_4} : J_{2\nu_4} = 1 : 50$

$J_{3\nu_4} : J_{2\nu_4} = 1 : 60$ Anhydrit: $J_{3\nu_4} : J_{2\nu_4} = 1 : 33.$

[1]) Cl. Schaefer, C. Bormuth u. F. Matossi, ZS. f. Phys. **39**, 648, 1926. — [2]) Th. Liebisch u. H. Rubens, Berl. Ber. 1919, S. 198.

Diese Ergebnisse stimmen mit den beim Tetrachlorkohlenstoff[1]) erhaltenen größenordnungsmäßig überein.

4. Das Kombinationsschwingungsspektrum von Muskowit und Klinochlor. Im Verlaufe von im hiesigen Institut unternommenen Reflexionsmessungen an Silikaten[2]) tauchte der Wunsch auf, das genaue Absorptionsmaximum der kurzwelligen, aktiven Eigenfrequenz von wenigstens einem in Reflexion gemessenen Silikate festzustellen. Am geeignetsten erschienen uns Muskowit, $KAl_2(OH)_2(AlSi_3O_{10})$, und Klinochlor, $AlMg_5(OH)_8(AlSi_3O_{10})$. Von diesen Mineralien kann man nämlich leicht sehr dünne Spaltblättchen herstellen. Es gelang uns dann auch, durch das Absorptionsmaximum bei 1000 cm^{-1} (10 μ) hindurchzumessen. Daraufhin dehnten wir die Untersuchungen weiter aus; denn hier schien eine Möglichkeit gegeben zu sein, zwischen der Temperaturabhängigkeit dieser Schwingung und der ihrer Oberschwingungen zu vergleichen. Es wurde also zunächst wieder die Durchlässigkeit der beiden Silikate in dem Bereiche von 5000 bis 525 cm^{-1} (2 bis 19 μ) gemessen, um das Spektrum kennenzulernen und zu deuten. Beim Muskowit wurden Spaltblättchen von 0,13 mm und 5 μ, beim Klinochlor von 0,27 mm und 3 μ Dicke benutzt. Die Anwendung größerer Schichtdicken als etwa $^1/_4$ mm empfahl sich nicht, da ja die Glimmer bei Temperaturerhöhung aufblättern können und dann die Schichtdicken nicht mehr genügend gut definiert sind, bzw. bei zu großer Dicke nicht mehr plan sind. Die Ergebnisse der Durchlässigkeitsmessungen zeigt die Fig. 3. Die gefundenen Minima sind in der Tabelle 4 verzeichnet.

Die mit den dünnen Blättchen bei 10 μ gemessenen Kurven sind nicht auf Reflexionsverluste korrigiert worden. Wir haben sie vernachlässigt, weil das Absorptionsmaximum von dem Reflexionsmaximum deutlich getrennt ist und das Reflexionsvermögen außerdem gering ist. Ferner kann man die Blättchen wegen ihrer geringen Dicke außerhalb der starken Absorption als „schwarz" ansehen. Infolgedessen müssen auch Interferenzeffekte fehlen. Tatsächlich haben wir mit diesen Blättchen zwischen 2000 und 500 cm^{-1} keine Andeutung einer Interferenzerscheinung gefunden.

Die Deutung der Minima ist hier wesentlich schwieriger als bei den Sulfaten. Tabelle 4 gibt eine mögliche Zuordnung an. Von der Grundschwingung bei 1000 cm^{-1} (10 μ) fanden wir die Oktave und angedeutet die Duodezime. Um die dritte Oberschwingung noch besser herauszubekommen, hätte man noch bedeutend größere Schichtdicken anwenden müssen, was sich, wie oben erwähnt, hier nicht ausführen ließ. Weiterhin

[1]) Cl. Schaefer und R. Kern, ZS. f. Phys. **78**, 609, 1932. —
[2]) Cl. Schaefer, F. Matossi u. K. Wirtz, ZS. f. Phys. **89**, 210, 1934.

Tabelle 4. Kombinationsfrequenzen von Glimmern.

Muskowit Grundschwingungen (probeweise angesetzt) $\nu_1 = 325$ (inakt.) $\nu_2 = 510$ $\nu_3 = 800$ (inakt.) $\nu_4 = 990$					Klinochlor Grundschwingungen (probeweise angesetzt) $\nu_1 = 325$ (inakt.) $\nu_2 = 510$ $\nu_3 = 800$ (inakt.) $\nu_4 = 990$				
Intensität	Wellenlänge in μ (beobachtet)	Wellenzahl in cm^{-1} (beobachtet)	ber.	Kombination	Intensität	Wellenlänge in μ (beobachtet)	Wellenzahl in cm^{-1} (beobachtet)	ber.	Kombination
st.	2,35	4249		?	st.	2,36	4241		?
	2,41	4151				2,41	4158		
schw.	2,55	3917		OH?	schw.	2,56	3904		OH?
st.	2,74	3652		?	st.	2,74	3652		?
m.	2,98	3360		OH	m.	3,02	3300		OH
schw.	3,10	3230			m.	3,25	3074		
ang.	3,42	2920	2970	$3\,\nu_4$					
st.	5,03	1988	1980	$2\,\nu_4$	st.	5,02	1992	1980	$2\,\nu_4$
st.	~5,90	~1700		OH	st.	~5,90	~1700		OH
	6,18	1620				6,20	1612		
s. st.	10,20	980	990	ν_4	s. st.	10,22	978	990	ν_4
schw.	12,60	794	800	ν_3?	schw.	12,67	789	800	ν_3?
m.	14,12	708	695	$2\,\nu_2 - \nu_1$?	m.	13,96	716	695	$2\,\nu_2 - \nu_1$?
schw.	15,33	652	650	$2\,\nu_1$?					
m.	16,13	620	610	$2\,\nu_3 - \nu_4$?					
	(16,55)	(604)			m.	16,72	598	610	$2\,\nu_3 - \nu_4$?

ist wahrscheinlich, daß bei 525 cm^{-1} (19 μ) die Absorption durch die zweite aktive Grundschwingung beginnt. Da die beiden untersuchten Silikate OH-Gruppen besitzen, können wir diesen die Absorptionsbanden bei 1650 cm^{-1} (6 μ) und bei 3300 cm^{-1} (3 μ) zuschreiben: Ihre Lage stimmt größenordnungsmäßig mit der überein, die man bei anderen OH- bzw. H_2O-haltigen Substanzen gefunden hat. Auch bei 3900 könnte es sich um

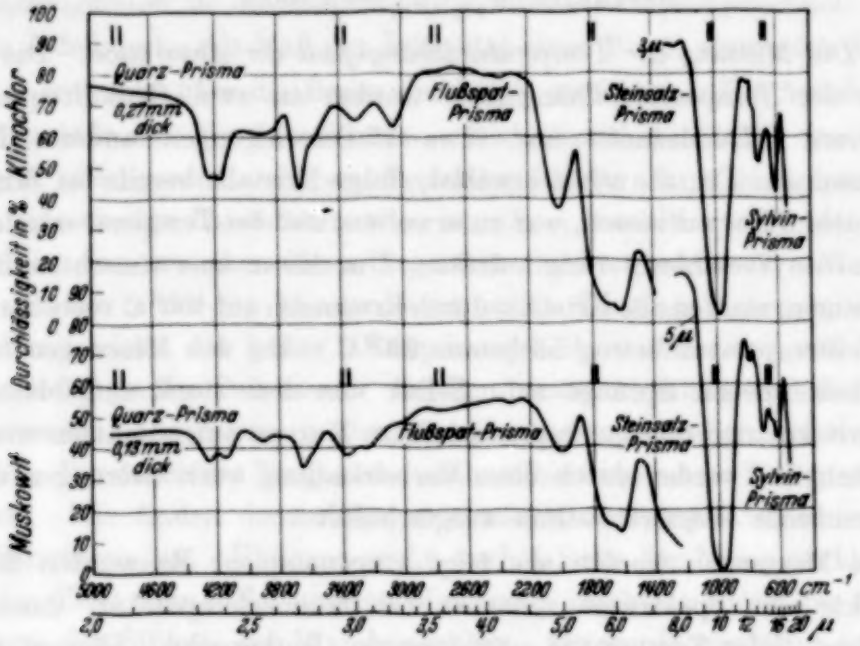


Fig. 3. Das Spektrum von Muskowit und Klinochlor.

eine OH-Schwingung handeln. Ob man die Minima zwischen 600 und 800 cm^{-1} in der vorgeschlagenen Weise deuten darf, ist wie bei den Sulfaten zweifelhaft. Nach den Erfahrungen, die bei den Reflexionsspektren der Silikate (vgl. Cl. Schaefer, F. Matossi u. K. Wirtz, l. c.) gemacht worden sind, ist es durchaus möglich, daß hier Grundschwingungen vorliegen, die nicht der reinen SiO_4-Gruppe, sondern anderen Bestandteilen der Glimmer zuzuschreiben sind. Die starken Minima bei 3652 und 4200 cm^{-1} bleiben völlig unerklärt: Für eine Oberschwingung haben sie eine zu große Intensität. Möglicherweise sind es solche Grundschwingungen, die mit dem Auftreten leichter Atome in den Glimmern zusammenhängen.

Bei den vorgeschlagenen Werten der Grundfrequenzen fällt nur der Wert $\nu_1 = 325$ cm^{-1} (30,8 μ) auf. In der Arbeit von Schaefer, Matossi und Wirtz ist diese inaktive Schwingung berechnet worden. Man erhielt zwei Lösungen: $\nu = 445$ und $\nu = 280$ cm^{-1}. Die Deutung des schwachen Minimums bei 650 cm^{-1} als $2\,\nu_1$ ist daher mit Vorbehalt aufzunehmen. Es

sei übrigens noch bemerkt, daß die Unsicherheit der Zuordnung der hier untersuchten Oberschwingungen die Schlüsse, die aus dem *Reflexions*-spektrum (l. c.) gezogen wurden, nicht beeinträchtigt.

Unsere Messungen erlauben ähnlich wie bei den Sulfaten eine Aussage über das Intensitätsverhältnis der Grundschwingung zur Oktave:

$$\text{Klinochlor: } J_{2\nu_4} : J_{\nu_4} = 1 : 470$$
$$\text{Muskowit: } J_{2\nu_4} : J_{\nu_4} = 1 : 300.$$

5. Die Messung der Temperaturabhängigkeit der Absorption. Die Messungen der Temperaturabhängigkeit wurden an zwei Grundfrequenzen, 5 Oktaven, 3 Duodezimen und etwa 15 Schwingungen anderer Natur vorgenommen. Da, wie schon erwähnt, einige Kristalle bereits bei Zimmertemperatur Risse aufwiesen, war zu erwarten, daß bei Temperaturänderung eine erneute Verschlechterung aufträte. Um diesen unerwünschten Effekt zu beseitigen, wurden alle Kristalle durch Erwärmen auf 400° C vorbehandelt. (Die Meßtemperatur betrug höchstens 330° C.) Bei den Messungen traten dann keine neuen Sprünge auf. Selbst von dem stark aufgeblätterten Muskowit konnten nun gut reproduzierbare Kurven aufgenommen werden. Beim Anhydrit werden durch diese Vorbehandlung auch Störungen durch eine eventuelle Wasseraufnahme ausgeschaltet.

Die Messungen wurden wie folgt vorgenommen: Es wurden 20 bis 35 Punkte des Spektrums zunächst bei Zimmertemperatur, dann bei hoher bzw. tiefer Temperatur aufgenommen (Isothermen). Hierauf folgte noch eine Kontrollmessung bei Zimmertemperatur. Wenn die vor und nach der Temperaturänderung gemessenen Durchlässigkeiten bei Zimmertemperatur befriedigend übereinstimmten, wurde die Meßreihe ausgewertet. Jedes untersuchte Durchlässigkeitsminimum wurde je nach der Größe des Temperatureffektes und der Übereinstimmung der einzelnen Meßreihen zwei- bis siebenmal bei hohen und drei- bis fünfmal bei tiefen Temperaturen aufgenommen. Die erreichte Genauigkeit ist ziemlich verschieden. Sie ist bei starken Banden besser als bei schwachen.

An vielen Stellen des Spektrums wurden auch Isochromaten aufgenommen. Bemerkenswerte Ergebnisse zeigten sich nur zwischen + 20 und + 330° C. Die Isochromatenmessungen erfolgten auf zwei Arten: Wir untersuchten den Kristall beim Erwärmen und beim Abkühlen. Hierbei blieb die Kristalltemperatur hinter der vom Thermoelement angezeigten zurück, was sich in dem Auftreten einer „Hysteresisschleife" bemerkbar machte. Die in die Fig. 20 und 21 (siehe unten) eingetragenen Isochromaten wurden während der Abkühlung gemessen, weil da die Verhältnisse besser

definiert sind als bei Erwärmung. Um aber noch sicherere Aussagen machen zu können, wurde eine zweite Art der Isochromatenmessung benutzt: Der Heizstrom wurde in Stufen eingeschaltet; nachdem die Temperatur konstant geworden war, wurde der betreffende Punkt gemessen. Die Messungen, die sehr zeitraubend waren, zeigten aber gegenüber dem zuerst genannten Verfahren keine wesentlichen Abweichungen (vgl. Fig. 22).

Um die Beobachtungen besser auswerten zu können, wurden die Durchlässigkeiten in die Extinktionskoeffizienten k umgerechnet. k ist wie in I definiert. Als Maß der Intensität einer Bande wurde das Integral $\int k_\nu \mathrm{d}\nu$, erstreckt über die Breite der Linie, angesehen. Die Art der Auswertung läßt die Fig. 15 erkennen. Die schraffierte Fläche wurde dem Integral gleichgesetzt. Dieses Verfahren ist nur dann ganz berechtigt, wenn eine einzige Bande vorhanden ist. Zwei benachbarte Banden absorbieren in dem zwischen ihnen liegenden Gebiet gemeinsam. Wenn wir nun, wie dies in der Fig. 15 angedeutet ist, die Tangente ziehen, so erfassen wir damit nicht das ganze Absorptionsgebiet, sondern nur einen mehr oder minder großen Teil davon. Bei Temperaturerhöhung wird das Gebiet gemeinsamer Absorption größer, da die Linien im allgemeinen breiter werden. Der durch das Tangentenverfahren hervorgerufene Fehler wird also größer. Wir finden demzufolge eine zu kleine Temperaturabhängigkeit der Schwingungen. Übrigens wirkt auch falsche Strahlung verkleinernd auf den Effekt ein. Bei unseren Messungen machte sie sich nur bei den Maximis der Silikate bei 10 μ bemerkbar. Sie wurde sorgfältig gemessen und in Rechnung gestellt.

Es sei hier auf eine Erscheinung hingewiesen, die bei der Auswertung von Absorptionskurven komplexer Maxima bezüglich der Intensität der Einzelmaxima von Bedeutung wird. In der Fig. 5 z. B. ändert sich scheinbar das Intensitätsverhältnis der Teilmaxima sehr stark beim Übergang zu höheren Temperaturen. Das wahre Intensitätsverhältnis dieser Teilschwingungen braucht sich dabei aber keineswegs gewandelt zu haben. Wie die schematische Fig. 4 zeigt, kann man das Resultat darauf zurückführen, daß bei höherer Temperatur bzw. stärkerer Dämpfung die Einzelbanden breiter werden. Infolge der Überlagerung der unsymmetrischen Einzelbanden wird dann das langwelligere Maximum überhöht. Die Flächen-

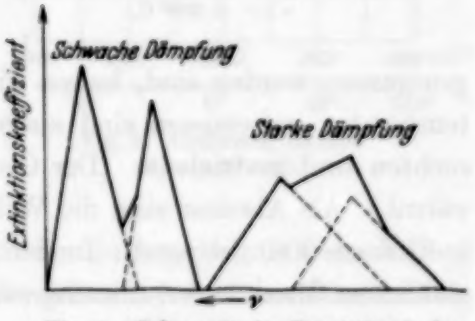


Fig. 4. Schematische Darstellung des Dämpfungseinflusses.

inhalte aller Kurven, sowohl der gestrichelt gezeichneten Einzelmaxima als auch der resultierenden ausgezogenen Kurven, sind dabei als von der Temperatur *unabhängig* angenommen. Bei der Diskussion ist daher immer das Verhalten der gesamten Schwingung, nicht das ihrer Komponenten, heranzuziehen.

6. Diskussion der Ergebnisse. Wir gehen nun näher auf die untersuchten Maxima ein (siehe die Fig. 5 bis 19). Die Kurven, die bei — 125° C auf-

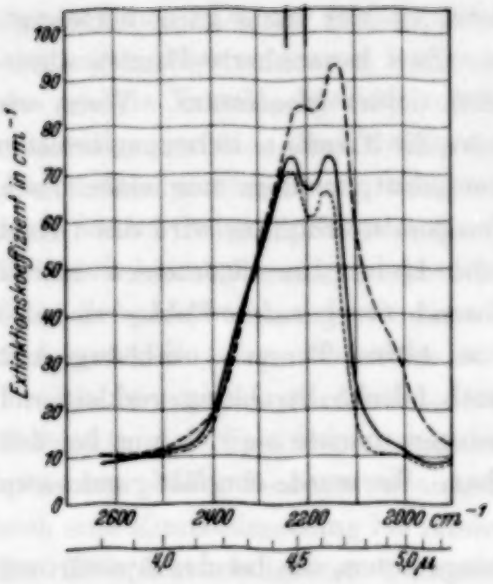


Fig. 5. Anhydrit, Oktave (d = 0,56 mm). ····· — 125° C. ——— + 20° C. – – – + 330° C.

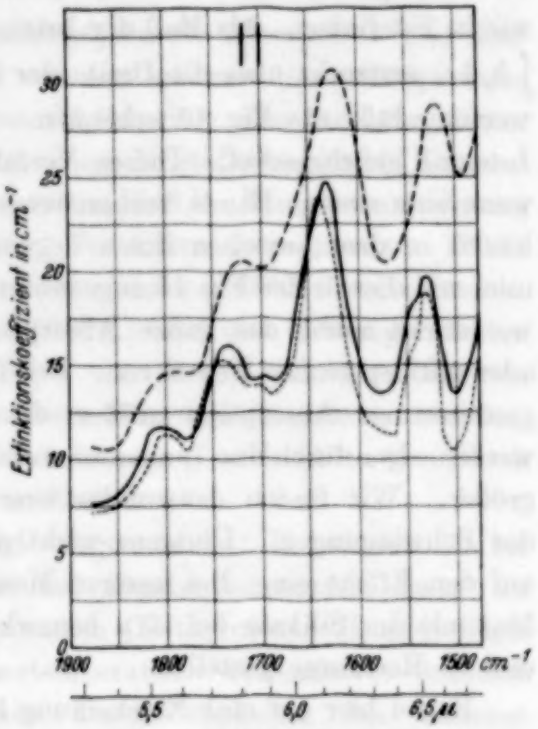


Fig. 6. Anhydrit, Kombinationsschwingungen (d = 0,99 mm).

genommen worden sind, haben wir punktiert gezeichnet, die bei Zimmertemperatur gemessenen sind ausgezogen worden, die bei + 330° C untersuchten sind gestrichelt. (Der Coelestin wurde bei 3 μ nur auf 215° C erwärmt.) Als Abszisse sind die Wellenzahlen, als Ordinate die Extinktionskoeffizienten eingetragen. In der Tabelle 5 sind die Daten für die hauptsächlichen Maxima zusammengestellt.

Nach der in der Einleitung angedeuteten Theorie müßte man bei den Oberschwingungen einen Anregungseffekt in dem Sinn erwarten, daß ihre Intensität mit steigender Temperatur größer wird, während die Intensität der Grundschwingungen annähernd konstant bleiben sollte. Die Tabelle 5 zeigt, daß tatsächlich bei einer Reihe von Kombinationsschwingungen

eine erhebliche Zunahme des Integrals zu verzeichnen ist. Insbesondere weisen die drei Oktaven der Sulfate (Fig. 5, 8, 11) ein sehr deutliches Anwachsen der Intensität mit steigender Temperatur auf. Sie ist bei + 300° C um die Hälfte größer als bei — 125° C (vgl. Tabelle 5). Der maximale Extinktionskoeffizient wächst ebenfalls erheblich an, während die Halbwertsbreiten nahezu konstant bleiben. Beim Baryt nimmt bei steigender Temperatur die Halbwertsbreite sogar etwas ab, was aber wohl auf den Einfluß der komplexen Struktur der Bande zurückzuführen sein dürfte.

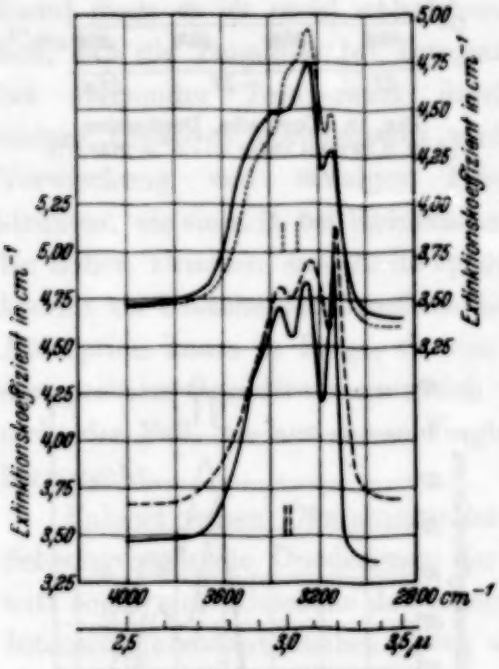


Fig. 7. Anhydrit, Duodezime (d = 2,02 mm).

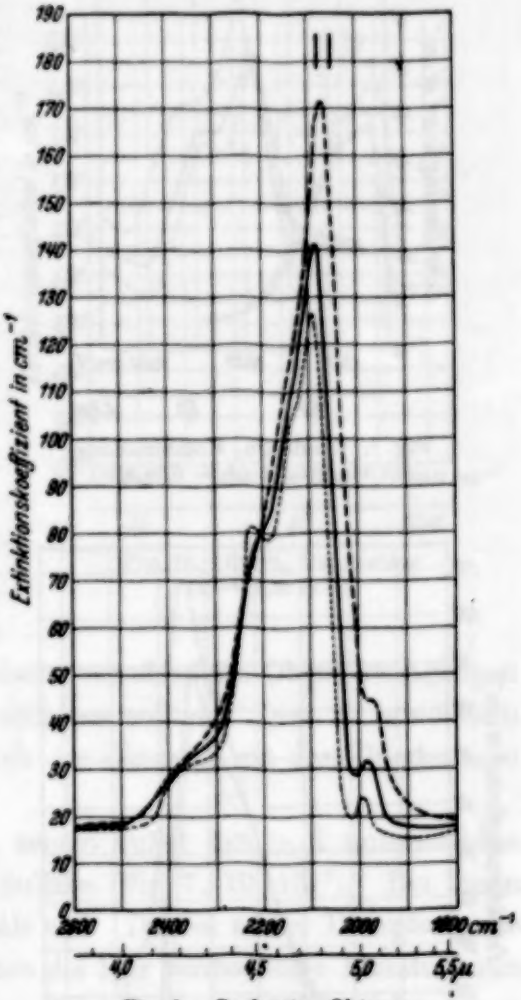


Fig. 8. Coelestin, Oktave (d = 0,16 mm).

Bei den Kombinationsschwingungen der Sulfate bei 1600 cm^{-1} (6 μ) (vgl. Fig. 6, 9, 12) nimmt das Integral ebenfalls zu, jedoch verhältnismäßig schwächer als bei den Oktaven.

Zugleich mit dem Integral sollte eigentlich auch stets der maximale Extinktionskoeffizient größer werden. Dies ist aber nur bei wenigen Maximis der Fall. Denn neben der Anregung ist ja auch Dämpfung vorhanden, die ebenfalls temperaturabhängig ist. Da über die Temperaturabhängigkeit

der Dämpfung noch nichts Genaueres bekannt ist, nehmen wir in erster Näherung ein ähnliches Verhalten wie in Gasen an. Wenn diese Hypothese

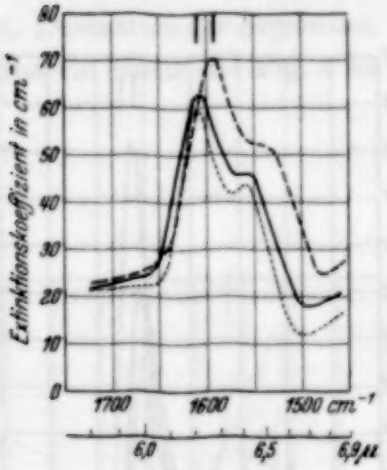


Fig. 9. Coelestin, Kombinationsschwingungen (d = 0,16 mm).

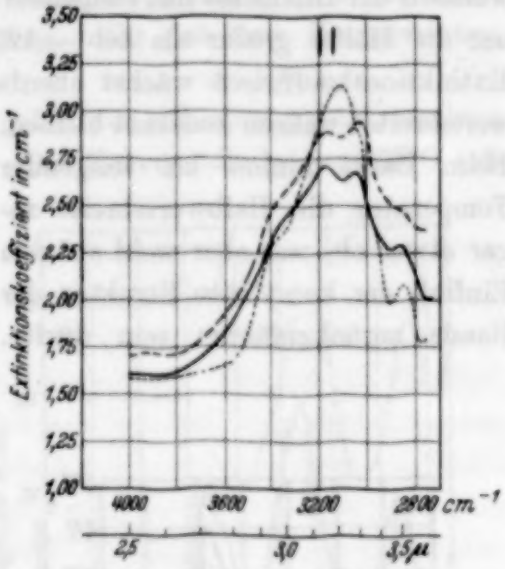


Fig. 10. Coelestin, Duodezime (d = 2,39 mm) (hier – – – + 215° C!).

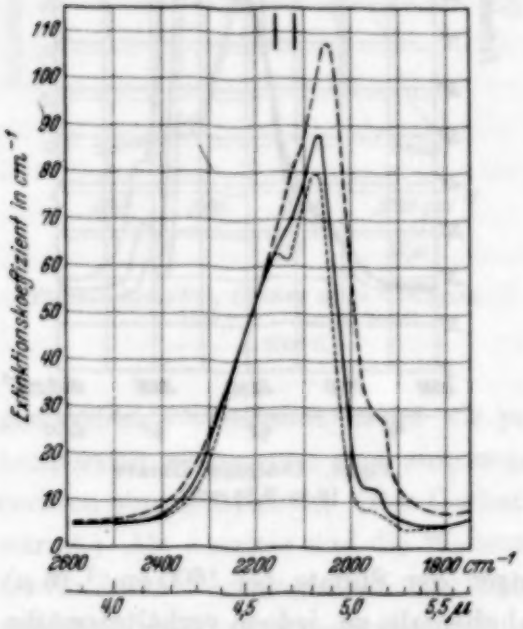


Fig. 11. Baryt, Oktave (d = 0,45 mm).

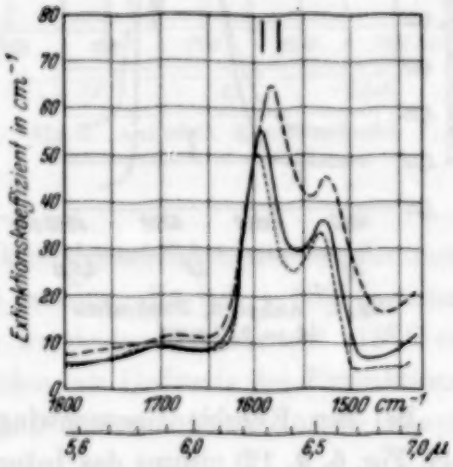


Fig. 12. Baryt, Kombinationsschwingungen (d = 0,45 mm).

streng richtig wäre, würde dies bedeuten, daß eine Änderung des Integrals sicher anzeigt, daß außer der Dämpfung noch ein anderer Effekt beteiligt sein muß, denn in Gasen ist das Integral $\int k_\nu \, d\nu$ bei reinem Dämpfungseffekt

von der Temperatur unabhängig. Der maximale Extinktionskoeffizient sollte sich in diesem Fall ebenso wie bei den Gasen prop. $1/\sqrt{T}$ ändern. Die Schwingung wird also durch die Dämpfung breiter und weniger intensiv. Im allgemeinen überlagern sich nun der Dämpfungs- und der Anregungseffekt. Bei den Oktaven überwiegt jedoch der Anregungseffekt stark.

In schwächerem Maße gilt dies auch von den Kombinationsfrequenzen bei 1600 cm^{-1}. Die Einzelmaxima verschwinden zwar infolge des Dämpfungseffektes, das Integral über die gesamte Schwingung nimmt aber so stark zu, daß man an der Existenz eines Anregungseffektes wohl nicht zweifeln kann; denn es ist nicht wahrscheinlich, daß die Zunahme des Integrals bei steigender Temperatur durch andere Ursachen vorgetäuscht wird. Verwischung von etwaiger Feinstruktur, wie sie z. B. bei Kohlensäure bei hohen Drucken eine Rolle spielt, kommt als Ursache der Zunahme der Absorption kaum in Frage, da sich dann verschiedene Oberschwingungen der gleichen Grundfrequenz gleich verhalten sollten. Dies ist ersichtlich nicht der Fall, wie aus einem Vergleich der Oktaven mit den Duodezimen hervorgeht.

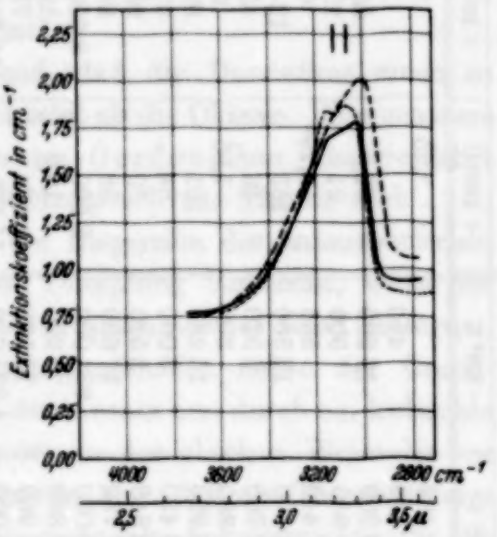


Fig. 13. Baryt, Duodezime (d = 1,95 mm).

Nahezu reinen Dämpfungseffekt zeigen außer den in I untersuchten Schwingungen die Duodezimen der Sulfate (Fig. 7, 10, 13)[1]). Bei ihnen tritt sogar eine Abnahme des Integrals auf. Da bei reiner Dämpfung die Intensität konstant bleiben sollte, wäre die hier beobachtete Abnahme ein Zeichen dafür, daß die Dämpfung in Kristallen tatsächlich nicht genau denselben Gesetzmäßigkeiten folgt wie in Gasen. Anderseits ist es wegen der Unsicherheit, die das oben beschriebene Verfahren zur Berechnung von $\int k_\nu \mathrm{d}\nu$ gerade bei diesen Schwingungen hervorruft, möglich, daß die beobachtete Abnahme nur vorgetäuscht ist. Immerhin läßt sich mit

[1]) Beim Anhydrit mußten bei — 125° C erheblich breitere Spalte gewählt werden. Da infolge der geänderten Spaltbreiten die Intensitätsverteilung anders wurde, trugen wir für Zimmertemperatur beide Kurven auf. Sonst fielen aber bei allen Substanzen die Zimmertemperaturkurven, die mit der Apparatur für hohe bzw. tiefe Temperaturen erhalten wurden, zusammen.

Tabelle 5. (* Die Werte gelten für 215° C.)

		$\int k_\nu d\nu$ bei			k_{max} bei		
		+ 330° C	+ 20° C	− 125° C	+ 330° C	+ 20° C	− 125° C
Anhydrit,	Duodez. . . . . 3 μ	416	480		1,25	1,46	
			469	490		1,35	1,50
„	Oktave . . . . . 4,5 μ	19 400	15 200	13 200	82,0	65,5	62,5
„	Kombination . . . . . 6 μ	1 170	940	900	21	22	22,5
Coelestin,	Duodez. . . . . 3 μ	394*	440	536	0,79*	0,93	1,44
„	Oktave . . . . . 4,5 μ	26 680	21 400	18 360	153	124	110
„	Kombination . . . . . 6 μ	4 260	3 760	3 520	46	43	42
Baryt,	Duodez. . . . . 3 μ	356	280	300	1,05	0,85	1,05
„	Oktave . . . . . 4,5 μ	21 360	16 920	14 280	101	83	75,5
„	Kombination . . . . . 6 μ	4 180	3 420	3 000	54	47	43
Muskowit,	Oktave . . . . . 5 μ	2 480	3 340	3 520	20	22	24
„	O H-Schwingung . . . . . 6 μ	19 080	17 760	17 600	88	84	84
„	Grundschwingung . . . . . 10 μ	1 072 000	1 000 000	984 000	8 600	8 600	8 600
Klinochlor,	Oktave . . . . . 5 μ	2 240	2 880	2 960	16,8	19,4	21,0
„	O H-Schwingung . . . . . 6 μ	17 760	14 960	16 560	74	75	74
„	Grundschwingung . . . . . 10 μ	1 456 000	1 404 000	1 374 000	11 100	11 600	12 200

		Halbwertsbreite in cm^{-1} bei			k_{max} × Halbwertsbreite bei		
		+ 330° C	+ 20° C	− 125° C	+ 330° C	+ 20° C	− 125° C
Anhydrit,	Duodez. . . . . 3 μ	440	378		550	552	
			410	275		553	412
„	Oktave . . . . . 4,5 μ	262	233	210	21 500	15 300	13 100
„	Kombination . . . . . 6 μ	56	44	39	1 175	970	880
Coelestin,	Duodez. . . . . 3 μ	~ 580*	540	325	~ 470*	502	467
„	Oktave . . . . . 4,5 μ	145	140	135	22 100	17 350	14 800
„	Kombination . . . . . 6 μ	100	88	83	4 600	3 800	3 480
Baryt,	Duodez. . . . . 3 μ	300	290	285	315	246	288
„	Oktave . . . . . 4,5 μ	190	195	197	19 200	16 200	14 900
„	Kombination . . . . . 6 μ	98	70	63	5 270	3 300	2 740
Muskowit,	Oktave . . . . . 5 μ	140	165	146	2 800	3 640	3 500
„	O H-Schwingung . . . . . 6 μ	220	208	208	19 300	17 500	17 500
„	Grundschwingung . . . . . 10 μ	108	106	100	930 000	915 000	860 000
Klinochlor,	Oktave . . . . . 5 μ	130	157	142	2 180	3 050	2 980
„	O H-Schwingung . . . . . 6 μ	230	224	216	17 000	16 800	16 000
„	Grundschwingung . . . . . 10 μ	118	110	102	1 310 000	1 280 000	1 200 000

Sicherheit behaupten, daß bei 8 μ der Dämpfungseffekt wesentlich überwiegt[1]).

Leider war es nicht möglich, die Temperaturabhängigkeit einer der Grundschwingungen der Sulfate zu messen. Für sie würde der Dämpfungseffekt allein maßgebend sein, wenn man von den Untersuchungen von Pohlman (l. c.) und Fock (l. c.) an einigen anderen Sulfaten auf die von uns untersuchten Kristalle schließen darf.

Es erscheint zunächst überraschend, daß die Duodezime einen so wesentlich schwächeren Anregungseffekt zeigt als die Oktave. Eine genauere Betrachtung auf Grund der Kallmann-Gordonschen Theorie lehrt aber, daß dieses Verhalten nicht im Widerspruch zur Theorie steht.

Kallmann und Gordon haben die Dispersion des anharmonischen Oszillators unter Vernachlässigung der Dämpfung berechnet, wobei sie in den Kraftansatz neben dem linearen ein quadratisches Glied einfügten. Man erhält so nach bekannten Näherungsmethoden neben der Grundschwingung die Oktave. Wir erweitern den Ansatz nun durch ein kubisches Glied und berechnen den Brechungsindex in der gleichen Weise bis zur nächsten Näherung. Es ist von vornherein klar, daß die Theorie infolge der erwähnten Vernachlässigung nicht mehr als Anhaltspunkte für die zu erwartenden Größenordnungen geben kann.

Die Bewegungsgleichung lautet[2]):

$$\ddot{\xi} + \nu_0^2 \xi + \beta \xi^2 + \frac{\beta^2}{\nu_0^2} \xi^3 = c \cos \nu t,$$

ξ = Verschiebung aus der Ruhelage, ν_0 = Eigenfrequenz, ν = auffallende Frequenz, β = „Anharmonizitätskonstante", c = konst.

Unter Übergehung der Einzelheiten der Rechnung sei gleich das Endergebnis für den Brechungsindex angegeben:

$$\frac{n^2 - 1}{4\pi} = \text{const} \frac{1}{\nu_0^2 - \nu^2} \left[1 + \frac{\beta^2 \overline{A^2}}{\nu_0^2 - \nu^2} \left(\frac{2}{4\nu_0^2 - \nu^2} - \frac{1}{2\nu_0^2} \right) + \frac{\beta^4 \overline{A^4}}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2} \cdot \frac{11}{8\nu_0^4} (3\nu_0^2 + \nu^2) \frac{1}{9\nu_0^2 - \nu^2} \right].$$

[1]) Es sei nochmals erwähnt, daß die Genauigkeit der Messungen infolge der großen Durchlässigkeit bei den Duodezimen nicht sehr groß ist. Derselben relativen Änderung von k entspricht nämlich bei kleiner Absorption eine kleinere relative Änderung der Durchlässigkeit D als bei großer Absorption; denn es ist $\frac{\Delta D}{D} = \frac{\Delta k}{k} \cdot \ln \frac{1}{D}$. Natürlich darf D auch nicht zu klein sein, da sonst aus Intensitätsgründen die Messung unmöglich wird. — [2]) Die Division durch ν_0^2 im kubischen Glied ist aus Dimensionsgründen notwendig.

Dabei ist $\overline{A^2} = \frac{2kT}{\nu_0^2 \mu}$ ein Maß für den Anregungszustand der freien Schwingung. Dies gilt natürlich nur, solange man rein klassisch rechnen kann, da nur dann $\overline{A^2} \sim T$ ist (μ = Masse, k = Boltzmannsche Konstante, T = abs. Temperatur, $\overline{A^4} \simeq (\overline{A^2})^2$.

Das erste Glied entspricht der üblichen nullten Näherung, das zweite Glied ist bis auf eine kleine, durch den erweiterten Ansatz bedingte Abweichung, das von Kallmann und Gordon berechnete, das dritte ist neu hinzugekommen. Es ist wohl berechtigt, als Maß für die Größenordnung der Intensitäten die Faktoren der Glieder $1/(\nu_0^2 - \nu^2)$, $1/(4\nu_0^2 - \nu^2)$ und $1/(9\nu_0^2 - \nu^2)$ anzusehen. Man erhält so die Verhältnisse:

$$J_{\nu_0} : J_{2\nu_0} : J_{3\nu_0} = 1 : \left[\frac{2\beta^2 \overline{A^2}}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2}\right]_{\nu = 2\nu_0} : \left[\frac{\beta^4 \overline{A^4}}{(\nu_0^2 - \nu^2)^3} \cdot \frac{11}{8\nu_0^4}(3\nu_0^2 + \nu^2)\right]_{\nu = 3\nu_0}$$

$$= 1 : \frac{2\beta^2 \overline{A^2}}{9\nu_0^4} : \frac{33}{1024} \frac{\beta^4 \overline{A^4}}{\nu_0^8}.$$

Vermöge $\overline{A^2}$ ist die Intensität der Oktave proportional T, die der Duodezime proportional T^2. Zum Vergleich der Anregungseffekte bei Oktave und Duodezime kommt es nun darauf an, die *relative* Änderung von J mit der Temperatur zu berechnen, d. h. $\frac{1}{J}\frac{dJ}{dT}$. Die Größenordnung von $\beta^2 \overline{A^2}/\nu_0^4$ läßt sich leicht aus dem beobachteten Intensitätsverhältnis $J_{3\nu_0} : J_{2\nu_0}$ abschätzen. Man erhält für sie etwa den Wert 10^{-1}. Ebenso folgt ohne weiteres $\frac{1}{J}\frac{dJ}{dT}$; dies hat für *mittlere* Temperaturen (300° abs.) sowohl für die Oktave als auch die Duodezime die gleiche Größenordnung von etwa $\frac{1}{2} \cdot 10^{-2}$. Bei höheren Temperaturen wird der Effekt noch kleiner. Die berechnete Größe des Effektes ist nach Tabelle 5 in guter Übereinstimmung mit den bei den Oktaven beobachteten Werten.

Die Theorie liefert also das Resultat, daß der Anregungseffekt bei der Duodezime keineswegs von höherer Größenordnung als bei der Oktave ist. Da nun jene stärker gedämpft ist als die Oktave, wie einerseits aus den Halbwertsbreiten folgt, anderseits auch theoretisch plausibel erscheint, dürfte damit wenigstens qualitativ das von uns beobachtete Verhalten geklärt sein.

Wir wenden uns nun den *Silikaten* zu (Fig. 14 bis 19). Bei ihnen war es auch möglich, die Grundfrequenzen zu untersuchen.

Bei den Silikaten konnten wir kein Maximum finden, bei dem ein ausgeprägter Anregungseffekt vorgelegen hätte. Am auffälligsten ist, daß

hier sogar bei der Oktave das Integral nicht zu- sondern abnimmt, was ähnlich wie bei der Duodezime der Sulfate zu erklären wäre. Ein eventuell vorhandener Anregungseffekt ist hier also durch den Dämpfungseffekt vollkommen verdeckt. Die Grundschwingungen zeigen nur geringe Temperaturabhängigkeit, wie zu erwarten war. Der Habitus der Schwingung

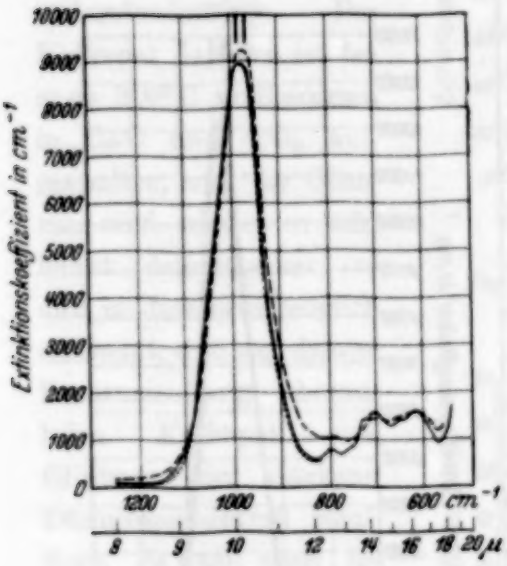


Fig. 14. Muskowit, Grundschwingung ($d = 5\ \mu$).
····· -125^0 C. —— $+20^0$ C.
– – – $+330^0$ C.

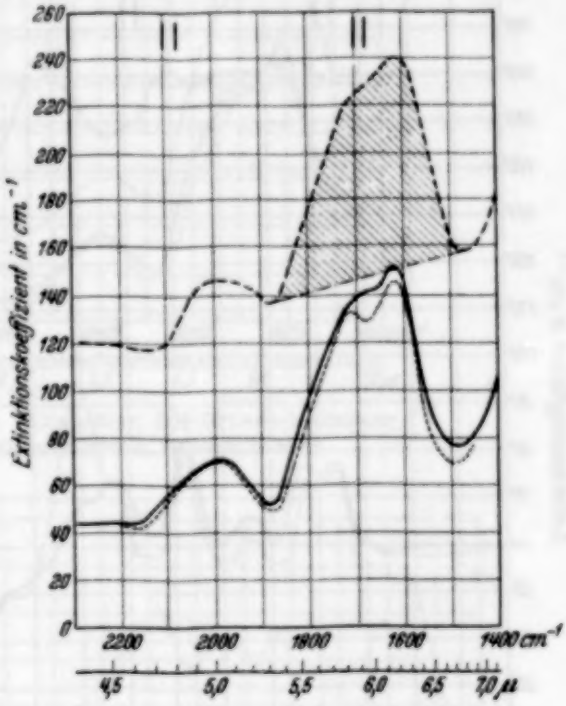


Fig. 15. Muskowit, OH-Grundschwingung, Oktave von ν_4 ($d = 0{,}13$ mm).

bei 1000 cm^{-1} wird nur durch den Einfluß der Dämpfung gewandelt. Ähnliche Verhältnisse findet man bei den Schwingungen bei 1600 cm^{-1}, die wir einer OH-Grundschwingung zuordnen (vgl. Fig. 15, 18). Sie zeigen ebenfalls nur eine geringe Temperaturabhängigkeit. Auch bei den Schwingungen 600 bis 800 cm^{-1} können wir einen nahezu reinen Dämpfungseffekt verzeichnen. Bei den kurzwelligen Maximis herrschen dagegen sehr komplizierte Verhältnisse. Ihren Verlauf im einzelnen können wir nicht erklären.

Im kurzwelligen Gebiet der Glimmer fällt sofort auf, daß die bei tiefer und bei Zimmertemperatur aufgenommenen Kurven eng benachbart liegen; die bei 330^0 C gemessenen Punkte sind dagegen ganz isoliert. Wir haben im Hinblick hierauf in dem ganzen Gebiet von 10000 bis 800 cm^{-1} Isochromaten untersucht. Alle Isochromaten, von denen in den Fig. 20 bis 22 nur wenige Beispiele gezeichnet sind, zeigen einen Knick, der beim

Muskowit bei etwa $+80^0$ C, beim Klinochlor um etwa 25^0 C höher liegt und der von der Wellenlänge unabhängig ist. Die Ursache für diesen Sprung in den Isochromaten ist noch unbekannt. Genauere Anhaltspunkte für einen Umwandlungspunkt, der dem der Ammoniumsalze bei etwa -40^0 C

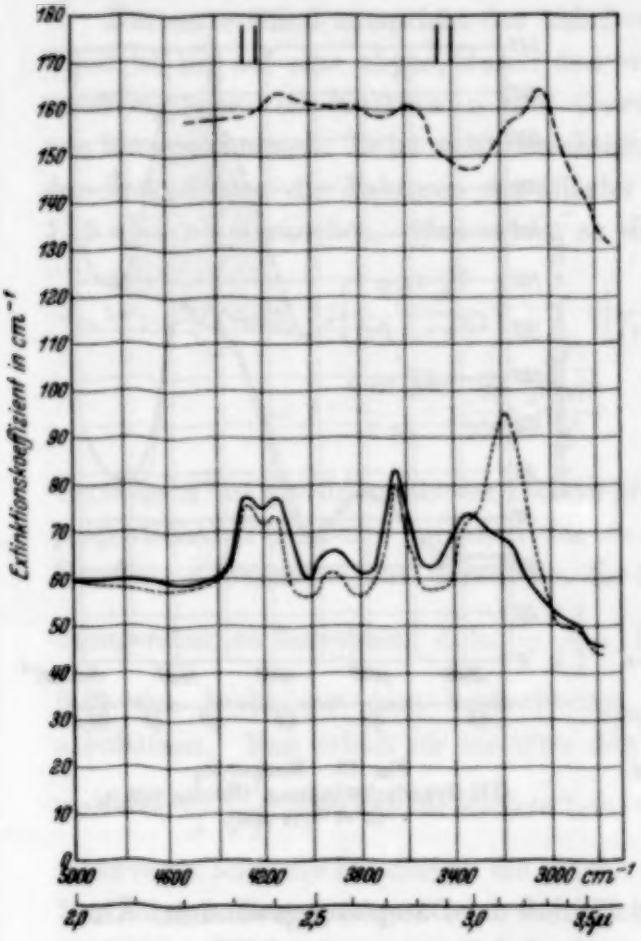


Fig. 16. Muskowit, kurzwelliges Gebiet ($d = 0{,}13$ mm).

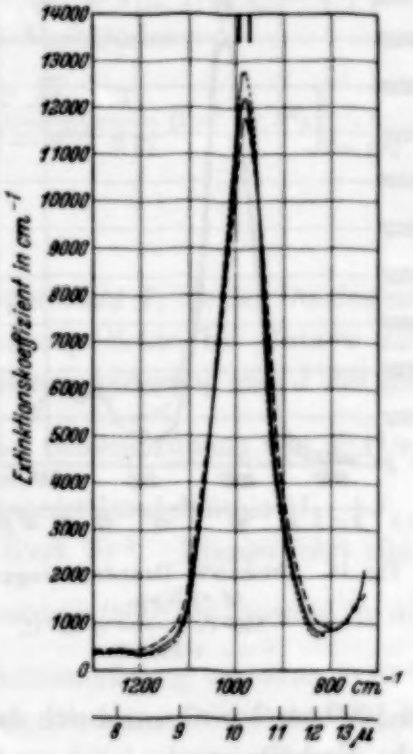


Fig. 17. Klinochlor, Grundschwingung ($d = 3\ \mu$).

analog ist, wo ja ein ähnlicher Sprung in der Isochromate beobachtet wurde[1]), konnten in der Literatur nicht gefunden werden. Möglicherweise spielt hier der Wassergehalt des Glimmers eine Rolle. Es sei noch erwähnt, daß die *Sulfate* geradlinige Isochromaten aufweisen, wie es unabhängig von uns auch von J. Fock[2]) festgestellt wurde.

---

[1]) L. Wilberg, ZS. f. Phys. **64**, 304, 1930; R. Pohlman, ebenda **79**, 394, 1932; G. Hettner u. F. Simon, ZS. f. phys. Chem. (B) **1**, 293, 1928. — [2]) J. Fock, ZS. f. Phys. **90**, 38, 1934.

Es taucht hier die Frage auf, warum sich bei den Sulfaten der Dämpfungseinfluß weniger bemerkbar macht als bei den anderen Kristallen. Das muß in den spezifischen Eigenschaften der Moleküle bzw. ihrer Gitter begründet sein. Das Gitter der Sulfate ist gegen chemische und physikalische Einwirkungen recht widerstandsfähig. Der Kalkspat dagegen ist bei etwa 800° C vollkommen in CaO und CO_2 aufgespalten, und die Glimmer sind wiederum sehr leicht deformierbar, so daß es durchaus möglich erscheint, daß aus diesem Zusammenhang heraus beim Kalkspat und Glimmer ein stärkerer Dämpfungseinfluß resultiert. Es sei noch bemerkt, daß auch bei dem weniger stabilen Anhydrit der Dämpfungseinfluß wesentlich größer erscheint als bei den beiden anderen Sulfaten. Besonders deutlich geht dies aus dem Verhalten der Halbwertsbreite hervor (vgl. Tabelle 5), die beim Anhydrit mit der Temperatur stark zunimmt, während sie bei den Oktaven des Coelestins und des Baryts nahezu konstant bleibt.

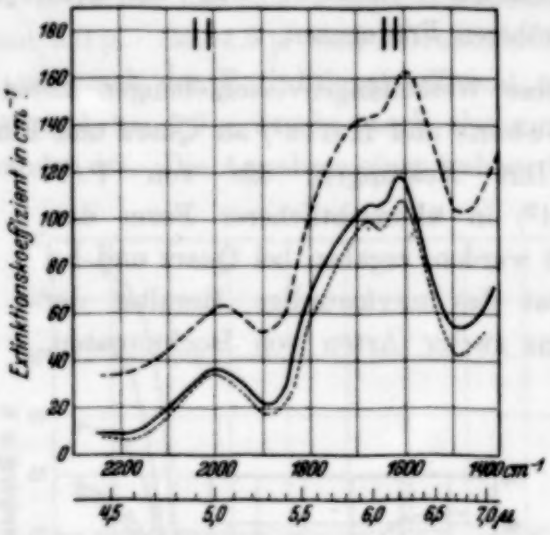


Fig. 18. Klinochlor, OH-Grundschwingung, Oktave von ν_4 (d = 0,27 mm).

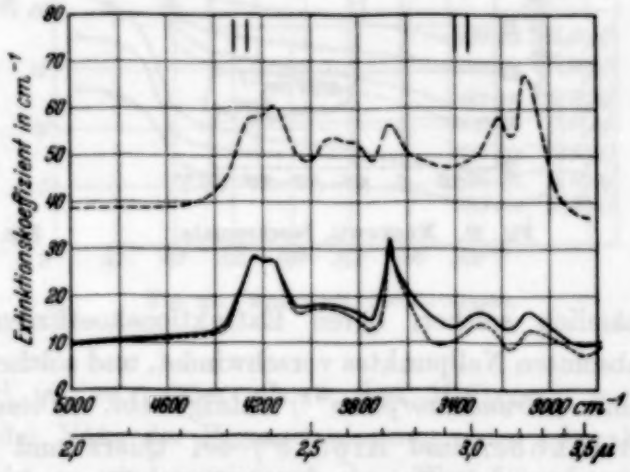


Fig. 19. Klinochlor, kurzwelliges Gebiet (d = 0,27 mm).

Wir besprechen im folgenden an Hand unseres Materials noch einige *spezielle* Fragen. Alle Maxima zeigen bei steigender Temperatur eine mehr oder weniger große *Wellenlängenänderung*. Bei den Grundschwingungen ist diese Wanderung, die im allgemeinen nach langen Wellen zu erfolgt, auf die Verringerung der Bindungsfestigkeit zurückzuführen. Bei den

Oberschwingungen kann noch eine Temperaturabhängigkeit der Verstimmung der Oberschwingungen hinzukommen. Bei den kurzwelligen Silikatbanden verschiebt sich das Absorptionsmaximum anscheinend nach höheren Frequenzen.

Diese Wellenlängenverschiebungen lassen eine einfache Deutung der von Rubens und Hertz[1]) an Quarz und Flußspat erhaltenen Ergebnisse zu. Ihre Messungen, die von P. P. Ewald[2]) in übersichtlicherer Form dargestellt wurden, ergaben bei Quarz und bei Flußspat das merkwürdige Resultat der Existenz zweier Arten von Isochromaten,

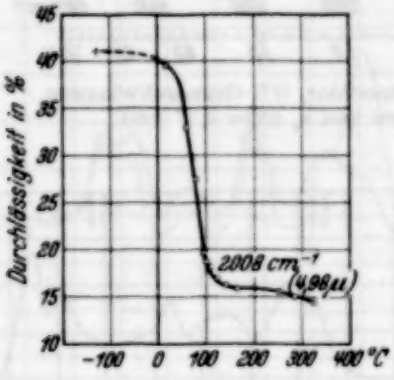


Fig. 20. Muskowit, Isochromate.

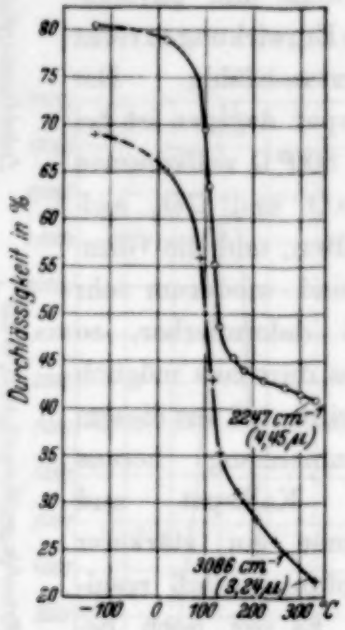


Fig. 21. Klinochlor, Isochromaten.

nämlich solcher, deren Extinktionskoeffizient noch vor Erreichen des absoluten Nullpunktes verschwindet, und solcher, bei denen beim Nullpunkt eine „*Grundabsorption*“[3]) übrigbleibt. Diese Messungen wurden von Reinkober und Kipcke[4]) bei Quarz und Flußspat auf eine größere Zahl von Wellenlängen ausgedehnt. Sie erhielten entsprechende Resultate: Die Isochromaten auf der kurzwelligen Seite des Durchlässigkeitsminimums zeigen „Grundabsorption“.

Die Isochromaten der von uns untersuchten Banden weisen nun, wenn sich das Maximum mit steigender Temperatur nach längeren Wellen

---

[1]) H. Rubens u. G. Hertz, Berl. Ber. 1912, S. 256. — [2]) P. P. Ewald, Naturwissensch. **10**, 1057, 1922. — [3]) Das Auftreten einer Grundabsorption wird allerdings aus einer Extrapolation erschlossen. — [4]) O. Reinkober u. H. Kipcke, ZS. f. Phys. **48**, 205, 1928.

verschiebt, auf der langwelligen Seite einen zu starken, auf der kurzwelligen Seite einen zu schwachen Anstieg des Extinktionskoeffizienten auf. Man vergleiche z. B. Fig. 11 und betrachte hier die Temperaturabhängigkeit bei den Wellenlängen 4,5 und 5,0 μ. Bei 4,5 μ wird „Grundabsorption" vorgetäuscht, denn dort ist praktisch der Extinktionskoeffizient von der Temperatur unabhängig, während bei 5,0 μ k sehr stark abnimmt, also keine Grundabsorption vorhanden ist. Die Annahme einer wahren Grundabsorption würde sich bei einer solchen Interpretation der Rubens-Hertzschen Messungen erübrigen. Der Unterschied zwischen den Isochromaten auf der kurz- und langwelligen Seite der Schwingung würde also nur auf der Form der Bande beruhen.

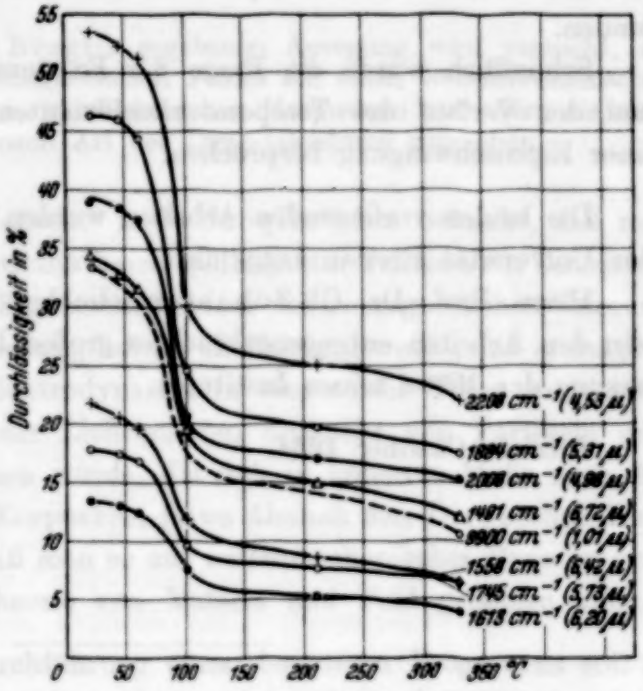


Fig. 22. Muskowit, Isochromaten.

Ferner sei noch kurz eingegangen auf den von Reinkober und Kipcke (l. c.) definierten Temperaturkoeffizienten [1]). Wir wollen uns seinen Verlauf beim Klinochlor näher betrachten: Bei 1200 cm^{-1} ist er größer als 1, bei 1040 cm^{-1} wird er gleich 1, um dann in der Nähe der Eigenschwingung unter 1 herabzusinken. Bei 950 cm^{-1} geht er wiederum durch den Wert 1 hindurch, um nun relativ groß zu werden. Er zeigt hier also einen ähnlichen Verlauf wie der Brechungsexponent. Im Absorptionsmaximum durchläuft der Temperaturkoeffizient ein Minimum. Sein Maximum erreicht er beim Klinochlor erst bei einer Wellenzahl von etwa 850 cm^{-1}. Wir kommen hier also zu ganz ähnlichen Ergebnissen, wie wir sie bei Flußspat und Kalkspat (vgl. I) erhalten haben.

---

[1]) Der Temperaturkoeffizient ist dabei definiert als das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten bei hoher und tiefer Temperatur.

7. Zusammenfassung. Es wurden die Absorptionsspektren von drei Sulfaten und zwei Glimmern in dem Gebiet von 2 bis 20 μ untersucht und gedeutet.

Von etwa 20 Schwingungen wurde die Temperaturabhängigkeit der Absorption zwischen -125^0 C und 300^0 C gemessen. Bei den Oktaven der Sulfate ergab sich ein eindeutiger „Anregungseffekt". Im allgemeinen überlagern sich jedoch Anregung und Dämpfung in komplizierter Weise. Bei den Glimmern wurde bei etwa 100^0 C ein „Umwandlungspunkt" gefunden.

Schließlich wurde die Frage der Existenz einer „Grundabsorption" und der Verlauf des Temperaturkoeffizienten im Absorptionsmaximum einer Eigenschwingung besprochen.

Die beiden vorliegenden Arbeiten wurden im Physikalischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. Cl. Schaefer schulden wir aufrichtigen Dank für sein den Arbeiten entgegengebrachtes großes Interesse und für die Überlassung der Mittel seines Institutes.

Breslau, Oktober 1934.

Zur Frage der Äquivalenz von Lichtquanten und Korpuskelpaaren.

Von **Gregor Wentzel** in Zürich.

(Eingegangen am 15. Oktober 1934.)

Im Sinne einer von L. de Broglie gegebenen Anregung wird versucht, die Quantentheorie des elektromagnetischen Feldes auf einen wellenmechanischen Formalismus zurückzuführen, in welchem nur Korpuskeln auftreten, die einer Wellengleichung nach Art der Dirac-Gleichung gehorchen.

§ 1. Problem und Methode. L. de Broglie[1]) hat bemerkt, daß man aus den Diracschen Wellenfunktionen spinbegabter Teilchen ein Tensorfeld konstruieren kann, das die Eigenschaften eines elektromagnetischen Vakuumfeldes besitzt. Diese Bemerkung hat die Hoffnung geweckt, daß es möglich sein sollte, die Quantenelektrodynamik in eine solche Form zu kleiden, daß die bisherige Rolle der Lichtquanten nunmehr von Partikeln oder Partikelpaaren übernommen würde, die sich in höherem Maße nach Art gewöhnlicher materieller Korpuskeln (etwa ähnlich den Diracschen Elektronen) benehmen, und daß man so auf wellenmechanischer Basis zu einer neuartigen „unitären" Theorie von Materie und Feld gelangen könnte.

Ein Versuch zur Durchführung eines derartigen Programms soll im folgenden unternommen werden: Wir wollen zeigen, daß die Grundgleichungen der Quantenelektrodynamik in der Tat aus einem Formalismus abgeleitet werden können, in welchem die elektromagnetischen Feldgrößen als Operatoren auftreten, die die Erzeugung und Vernichtung von *Korpuskelpaaren* darstellen. Freilich soll nicht behauptet werden, daß der hier versuchte Ansatz der einzig mögliche sei, der jenem Programm gerecht wird; vielmehr möchten wir lediglich die *Existenz* eines wellenmechanischen Formalismus nachweisen, der demjenigen der bisherigen Quantenelektrodynamik äquivalent ist. Selbstverständlich enthält ein solcher Formalismus notwendigerweise auch die gleichen Schwierigkeiten wie die bisherige Theorie, und es ist eine weitere (hier nicht zu diskutierende) Frage, ob eine allgemeinere Fassung der Theorie hinsichtlich jener Schwierigkeiten einen Fortschritt erhoffen läßt.

---

[1]) L. de Broglie, C. R. **195**, 536, 577, 1932; **197**, 1377, 1933.

Was den Charakter der Korpuskelpaare anlangt, welche die Lichtquanten ersetzen sollen, so wäre es naheliegend, den einen Partner eines Paares jeweils mit einer „Partikellücke" im Sinne der Diracschen „Löchertheorie" zu identifizieren. Indessen würde die Einführung dieser Theorie in ihrer heutigen Form weitere formale Komplikationen und Schwierigkeiten mit sich bringen, und wir haben deshalb vorgezogen, die Diracsche Theorie des Spinelektrons in ihrer ursprünglichen Form zur Grundlage zu wählen (d. h. immer nur eine endliche Anzahl von Energieniveaus als „besetzt" anzusehen). Wir betrachten also jedes Paar als ein echtes Korpuskelpaar und haben demnach die Prozesse der Erzeugung und Vernichtung solcher Paare („Emission und Absorption von Licht") grundsätzlich in ähnlicher Weise zu beschreiben, wie dies Fermi[1]) bereits in seiner Theorie des radioaktiven β-Zerfalls (Erzeugung eines Elektrons und eines „Neutrino" bei gleichzeitigem Quantensprung des Restsystems) getan hat. Es wird sich zeigen, daß diese Vorstellung für unsere Zwecke völlig ausreichend und angemessen ist[2]). Neben jenen paarweise auftretenden Partikeln — wir nennen sie *L*-Partikeln — verfügen wir dann noch über die gewöhnlichen materiellen Korpuskeln (etwa Elektronen), die wir als *M*-Partikeln bezeichnen, und deren Wellengleichung ebenfalls den Charakter einer Dirac-Gleichung haben soll (letztere Annahme ist übrigens nicht wesentlich). Mit diesen *L*- und *M*-Partikeln treiben wir nun Wellenmechanik im elementarsten Sinne, d. h. ohne „Hyperquantelung", lediglich unter Verwendung ihres *Konfigurationsraumes*. Die einzigen methodischen Abweichungen vom gewohnten wellenmechanischen Rechenschema bestehen in folgendem: Einerseits wechselt die Dimensionszahl des Konfigurationsraumes je nach der Anzahl der vorhandenen *L*-Partikeln. Andererseits besitzt jede einzelne (*L*- oder *M*-) Partikel einen vierdimensionalen Koordinatenraum, da wir, nach dem Vorgang von Dirac, Fock und Podolsky[3]), die relativistische Invarianz des Formalismus von vornherein dadurch in Evidenz setzen wollen, daß wir jedem Teilchen eine besondere Zeitkoordinate zuweisen; wir haben es also sozusagen mit einem in den verschiedenen Zeitrichtungen erweiterten Konfigurationsraum zu tun, dessen Dimensionszahl eine Potenz von 4 ist. Es sei hier schon bemerkt, daß diese „mehrzeitige" Beschreibung sich nicht nur als zweckmäßig, sondern bezüglich der *L*-Partikeln — wenigstens im Rahmen des hier vorgeschlagenen Formalismus — als unerläßlich erweisen wird.

---

[1]) E. Fermi, ZS. f. Phys. **88**, 161, 1934. — [2]) Die Zustände negativer Energie bereiten in dieser Hinsicht keine Schwierigkeiten. — [3]) P. A. M. Dirac, V. A. Fock u. B. Podolsky, Phys. ZS. d. Sowjetunion **2**, 468, 1932.

§ 2. Vorbereitendes über die Spinmatrizen von Paaren. Wir betrachten zwei Teilchen mit den Diracschen Matrizen

$$\left.\begin{aligned} \underset{+}{\gamma^\mu} = \{\gamma^\mu_{\varrho\sigma}\}, \quad \underset{-}{\gamma^\mu} = \{\gamma^\mu_{\varrho\sigma}\} \quad (\mu = 1, \ldots, 4): \\ \underset{+}{\gamma^\mu} = \underset{+}{\gamma^{\mu *}}, \qquad \underset{-}{\gamma^\mu} = \underset{-}{\gamma^{\mu *}}\,^{1}), \\ \underset{+}{\gamma^\mu}\underset{+}{\gamma^\nu} + \underset{+}{\gamma^\nu}\underset{+}{\gamma^\mu} = 2\,\delta_{\mu\nu}, \qquad \underset{-}{\gamma^\mu}\underset{-}{\gamma^\nu} + \underset{-}{\gamma^\nu}\underset{-}{\gamma^\mu} = 2\,\delta_{\mu\nu}, \\ \underset{+}{\gamma^\mu}\underset{-}{\gamma^\nu} - \underset{-}{\gamma^\nu}\underset{+}{\gamma^\mu} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

$\eta = \{\eta_{\varrho\varrho}\}$ sei eine Funktion der Spinindizes beider Teilchen — d. h. eine Matrix, die bezüglich jedes der beiden Spinindizes vier Zeilen, aber nur eine Spalte aufweist, ebenso wie die Diracschen ψ-Funktionen zweier Teilchen (Produkt zweier „Spinoren") —, welche folgenden vier Bedingungen genügen soll:

$$\left.\begin{aligned} \underset{+}{\gamma^\mu}\,\eta = \underset{-}{\gamma^\mu}\,\eta \qquad (\mu = 1, \ldots, 4) \\ \text{(ausgeschrieben:} \quad \sum_{\sigma} \underset{++}{\gamma^\mu_{\varrho\sigma}}\,\eta_{\sigma\varrho} = \sum_{\sigma} \underset{--}{\gamma^\mu_{\varrho\sigma}}\,\eta_{\varrho\sigma}). \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Für ihre Hermitesche Konjugierte η^* gilt dann:

$$\eta^* \underset{+}{\gamma^\mu} = \eta^* \underset{-}{\gamma^\mu} \qquad (\mu = 1, \ldots, 4). \tag{3}$$

Wählt man für die γ-Matrizen beider Teilchen die spezielle Darstellung

$$\underset{-}{\gamma^1} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \qquad \underset{-}{\gamma^2} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\underset{-}{\gamma^3} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \qquad \underset{-}{\gamma^4} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

so ist eine Lösung von (2) durch folgende η-Tabelle gegeben:

$\underset{+}{\varrho}$ \ $\underset{-}{\varrho}$	1	2	3	4
1	0	$-\frac{1}{2}$	0	0
2	$+\frac{1}{2}$	0	0	0
3	0	0	0	$+\frac{1}{2}$
4	0	0	$-\frac{1}{2}$	0

[1]) α^* bedeutet die Hermitesche Konjugierte der Matrix α.

Natürlich läßt (2) einen konstanten Faktor unbestimmt; er ist in der Tabelle so gewählt, daß

$$\eta^* \eta = 1 \quad \text{(ausgeschrieben: } \sum_{\underset{+}{\varrho}} \sum_{\underset{-}{\varrho}} \eta^*_{\underset{+}{\varrho}\,\underset{-}{\varrho}} \eta_{\underset{+}{\varrho}\,\underset{-}{\varrho}} = 1\text{).} \tag{4}$$

Geht man durch Transformation mit zwei unitären Matrizen ($\underset{+}{S}^{-1} = \underset{+}{S}^*$, $\underset{-}{S}^{-1} = \underset{-}{S}^*$) zu einer anderen Darstellung der γ-Matrizen über:

$$\underset{+}{\gamma^\mu} \to \underset{+\,+}{S}\,\underset{+}{\gamma^\mu}\,\underset{+}{S^{-1}} = \underset{+}{\gamma'^\mu}, \qquad \underset{-}{\gamma^\mu} \to \underset{-\,-}{S}\,\underset{-}{\gamma^\mu}\,\underset{-}{S^{-1}} = \underset{-}{\gamma'^\mu},$$

so erhält man die Lösung von (2) durch die Transformation:

$$\eta \to \underset{+\,-}{S}\,\underset{-}{S}\,\eta = \eta', \qquad \eta^* \to \eta^*\,\underset{+}{S^{-1}}\,\underset{-}{S^{-1}} = \eta'^*;$$

denn aus (2) folgt in der Tat:

$$\underset{+}{\gamma'^\mu}\,\eta' = \underset{+\,+}{S}\,\underset{+}{\gamma^\mu}\,\underset{-}{S}\,\eta = \underset{+\,-\,+}{S\,S\,\gamma^\mu}\,\eta = \underset{+\,-\,-}{S\,S\,\gamma^\mu}\,\eta = \underset{-\,-}{S\,\gamma^\mu}\,\underset{+}{S}\,\eta = \underset{-}{\gamma'^\mu}\,\eta';$$

auch ist

$$\eta'^* \eta' = \eta^* \eta = 1.$$

Bei Ausführung einer *Lorentz-Transformation*

$$\underset{+}{x'^\mu} = \sum_\nu a_{\mu\nu}\,\underset{+}{x^\nu}, \qquad \underset{-}{x'^\mu} = \sum_\nu a_{\mu\nu}\,\underset{-}{x^\nu}$$

multipliziert sich η (ebenso wie die Wellenfunktion der beiden Teilchen, vgl. § 3) von vorn mit zwei Matrizen $\underset{+}{S}$, $\underset{-}{S}$, welche folgenden Relationen genügen[1]):

$$\underset{+}{S^{-1}}\,\underset{+}{\gamma^\mu}\,\underset{+}{S} = \sum_\nu a_{\mu\nu}\,\underset{+}{\gamma^\nu}, \qquad \underset{-}{S^{-1}}\,\underset{-}{\gamma^\mu}\,\underset{-}{S} = \sum_\nu a_{\mu\nu}\,\underset{-}{\gamma^\nu}.$$

Wir behaupten: *η ist invariant gegenüber Lorentz-Transformationen*:

$$\underset{+\,-}{S\,S}\,\eta = \eta. \tag{5}$$

Der Beweis ergibt sich daraus, daß die Invarianz sowohl bei infinitesimalen Lorentz-Transformationen als auch bei Spiegelungen besteht: Bei infinitesimalen Transformationen sind $\underset{+}{S}$, $\underset{-}{S}$ von der Form

$$\underset{+}{S} = 1 + \sum_{\mu\nu} \varepsilon_{\mu\nu}\,\underset{+}{\gamma^\mu}\,\underset{+}{\gamma^\nu}, \qquad \underset{-}{S} = 1 + \sum_{\mu\nu} \varepsilon_{\mu\nu}\,\underset{-}{\gamma^\mu}\,\underset{-}{\gamma^\nu},$$

wo

$$\varepsilon_{\mu\nu} = -\varepsilon_{\nu\mu}, \qquad \varepsilon_{\mu\mu} = 0 \qquad (|\varepsilon_{\mu\nu}| \ll 1);$$

folglich gilt (bei konsequenter Streichung der in den $\varepsilon_{\mu\nu}$ quadratischen Terme):

$$\underset{+\,-}{S\,S}\,\eta = \Big\{1 + \sum_{\mu\nu} \varepsilon_{\mu\nu}\,(\underset{+}{\gamma^\mu}\,\underset{+}{\gamma^\nu} + \underset{-}{\gamma^\mu}\,\underset{-}{\gamma^\nu})\Big\}\,\eta.$$

---

[1]) Vgl. Handb. d. Physik, Geiger-Scheel, 2. Aufl., XXIV/1, S. 221 (W. Pauli).

oder, da nach (1) und (2)

$$\underset{-}{\gamma^\mu}\underset{-}{\gamma^\nu}\,\eta = \underset{-}{\gamma^\mu}\underset{+}{\gamma^\nu}\eta = \underset{+}{\gamma^\nu}\underset{-}{\gamma^\mu}\eta = \underset{+}{\gamma^\nu}\underset{+}{\gamma^\mu}\eta:$$

$$\underset{+}{S}\underset{-}{S}\,\eta = \Big\{1 + \sum_{\mu\nu}\varepsilon_{\mu\nu}(\underset{+}{\gamma^\mu}\underset{+}{\gamma^\nu} + \underset{+}{\gamma^\nu}\underset{+}{\gamma^\mu})\Big\}\,\eta = \eta.$$

Andererseits ist für eine Spiegelung (Umkehrung aller Koordinatenachsen außer der μ-ten) $\underset{+}{S} = \underset{+}{\gamma^\mu}$, $\underset{-}{S} = \underset{-}{\gamma^\mu}$; also:

$$\underset{+}{S}\underset{-}{S}\,\eta = \underset{+}{\gamma^\mu}\underset{-}{\gamma^\mu}\,\eta = \underset{+}{\gamma^\mu}\underset{+}{\gamma^\mu}\,\eta = \eta.$$

Damit ist die Invarianz von η bewiesen. Ebenso folgt auch:

$$\eta^*\underset{+}{S}^{-1}\underset{-}{S}^{-1} = \eta^*. \tag{6}$$

Für das Folgende ist noch wichtig, daß die vier Größen (2), die wir jetzt ζ^μ nennen:

$$\zeta^\mu = \underset{+}{\gamma^\mu}\,\eta = \underset{-}{\gamma^\mu}\,\eta, \tag{7}$$

sich wie ein Vierervektor transformieren:

$$\underset{+}{S}\underset{-}{S}\,\zeta^\mu = \underset{+}{S}\underset{+}{\gamma^\mu}\underset{+}{S}^{-1}\cdot\underset{+}{S}\underset{-}{S}\,\eta = \underset{+}{S}\underset{+}{\gamma^\mu}\underset{+}{S}^{-1}\cdot\eta = \sum_\nu a_{\mu\nu}\zeta^\nu, \tag{8}$$

ebenso auch die vier hermitisch konjugierten Größen (3):

$$\zeta^{\mu *} = \eta^*\underset{+}{\gamma^\mu} = \eta^*\underset{-}{\gamma^\mu}; \tag{9}$$

$$\zeta^{\mu *}\underset{+}{S}^{-1}\underset{-}{S}^{-1} = \eta^*\underset{-}{S}^{-1}\underset{+}{S}^{-1}\cdot\underset{+}{S}\underset{+}{\gamma^\mu}\underset{+}{S}^{-1} = \eta^*\cdot\underset{+}{S}\underset{+}{\gamma^\mu}\underset{+}{S}^{-1} = \sum_\nu a_{\mu\nu}\zeta^{\nu *} \tag{10}$$

§ 3. Die Wellengleichungen der M-Partikeln. Die auf die *M*- und *L*-Partikeln (siehe § 1) bezüglichen Daten unterscheiden wir im folgenden durch große und kleine Buchstaben: Die Ortskoordinaten und die imaginären Zeitkoordinaten der *M*-Teilchen seien X^μ_m, ihre Dirac-Matrizen Γ^μ_m ($\mu = 1 \ldots 4, m = 1 \ldots N$); ihre Anzahl N ist konstant. Bei den *L*-Teilchen unterscheiden wir „positive" und „negative" (siehe hierzu § 8), mit den Koordinaten $\underset{+}{x^\mu_l}$, $\underset{-}{x^\mu_l}$ und den Spinmatrizen $\underset{+}{\gamma^\mu_l}$, $\underset{-}{\gamma^\mu_l}$; der Einfachheit halber sei angenommen, daß gleichviele positive und negative *L*-Partikeln vorhanden sind: $\underset{+}{n} = \underset{-}{n} = n$ (also $l = 1 \ldots n$). Die Paarzahl n ist variabel, und die Wellenfunktion ψ des Gesamtsystems hängt von ihr ab; d. h. wir haben für jeden Wert von n ($\geqq 0$) eine besondere Wellenfunktion ψ_n zu setzen, die, außer von den *M*-Variablen, von den Orts-, Zeit- und Spinkoordinaten der *L*-Teilchen $l = 1, 2 \ldots n$ abhängt. Die Operatoren, welche die Paarzahl n um 1 erhöhen bzw. vermindern, nennen wir $\mathfrak{T}_{\pm 1}$: $\mathfrak{T}_{\pm 1}\psi_n = \psi_{n\pm 1}$; allgemein:

$$\mathfrak{T}_k f(n) = f(n + k). \tag{11}$$

Nach dem Muster der mehrzeitigen Quantenelektrodynamik stellen wir zunächst für jede der M-Partikeln eine besondere Dirac-Gleichung auf[1]):

$$\Omega_m \psi = 0, \qquad \text{wo} \quad \Omega_m = \sum_\mu \Gamma_m^\mu \left\{ \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial X_m^\mu} + \Phi^\mu (X_m) \right\} - i \frac{M}{\hbar c} \tag{12}$$

$$(m = 1 \ldots N).$$

Und zwar machen wir für das „*Viererpotential*" $\Phi^\mu (X)$, welches die Kopplung mit den L-Partikeln herstellt, den folgenden Ansatz:

$$\Phi^\mu (X) = \mathfrak{S}_n U (\underset{+}{x}_n, \underset{-}{x}_n, X) \zeta_n^\mu \mathfrak{T}_{-1} + \int \mathrm{d} \underset{+}{x}_{n+1} \int \mathrm{d} \underset{-}{x}_{n+1} V (\underset{+}{x}_{n+1}, \underset{-}{x}_{n+1}, X) \zeta_{n+1}^{\mu *} \mathfrak{T}_{+1}. \tag{13}$$

$\Phi^\mu \psi_n$ setzt sich also aus einem Term mit ψ_{n-1}[2]) und einem solchen mit ψ_{n+1} zusammen:

$$\Phi^\mu (X) \psi_n = \mathfrak{S}_n U (\underset{+}{x}_n, \underset{-}{x}_n, X) \zeta_n^\mu \psi_{n-1} + \int \mathrm{d} \underset{+}{x}_{n+1} \int \mathrm{d} \underset{-}{x}_{n+1} V (\underset{+}{x}_{n+1}, \underset{-}{x}_{n+1}, X) \zeta_{n+1}^{\mu *} \psi_{n+1}.$$

Im *ersten Term* wird die Wellenfunktion ψ_{n-1}, welche nur die Variablen der Paare 1 bis $n-1$ enthält, mit der auf das n-te Paar bezogenen Matrix (7) multipliziert ($\zeta_n^\mu = \{\zeta^\mu_{\underset{+}{\varrho}_n \underset{-}{\varrho}_n}\}$), ferner mit einer relativistisch invarianten Funktion U der Orts- und Zeitkoordinaten $\underset{+}{x}_n^\nu$, $\underset{-}{x}_n^\nu$ des n-ten Paares und des Aufpunktes X^ν, und schließlich wird die so entstandene Funktion der Paarvariablen 1 bis n durch den Operator $\mathfrak{S}_n$ in einer alsbald zu diskutierenden Weise *symmetrisiert*. Umgekehrt werden im *zweiten Term*, wo ψ_{n+1} die Paarvariablen 1 bis $n+1$ enthält, die Variablen des überzähligen Paares $n+1$, nach Multiplikation mit der auf dieses Paar bezogenen Matrix (9) ($\zeta_{n+1}^{\mu *} = \{\zeta^{\mu *}_{\underset{+}{\varrho}_{n+1} \underset{-}{\varrho}_{n+1}}\}$) und mit der relativistisch invarianten Funktion V seiner Koordinaten $\underset{+}{x}_{n+1}^\nu$, $\underset{-}{x}_{n+1}^\nu$ und der laufenden Koordinaten X^ν, *herausintegriert*: $\mathrm{d} \underset{+}{x}_{n+1}$ und $\mathrm{d} \underset{-}{x}_{n+1}$ bedeuten dabei die (reellen) Volumenelemente des jeweiligen vierdimensionalen Koordinatenraumes [$\mathrm{d}x = \mathrm{d}x^1 \mathrm{d}x^2 \mathrm{d}x^3 (-i) \mathrm{d}x^4$]. Die Konvergenz der Integrale soll durch ein genügend starkes Verschwinden von $V \zeta^{\mu *} \psi$ im Unendlichen (insbesondere auch in Richtung der Zeitachsen) garantiert sein.

---

[1]) Bezüglich ihrer Verträglichkeit gilt dasselbe wie in der Theorie von Dirac, Fock u. Podolsky (vgl. F. Bloch, Phys. ZS. d. Sowjetunion **5**, 301, 1934, § 2), da die Vertauschungsrelationen für die Potentiale die gleichen sind (vgl. § 5). — [2]) Im Falle $n = 0$ ist natürlich $\psi_{-1} = 0$ zu setzen.

Durch die Einführung des *Symmetrisierungsoperators* $\mathfrak{S}_n$ in (13) soll eine Auszeichnung des Paares n vor den anderen Paaren (1 bis $n-1$) vermieden werden. Sein Charakter ist dadurch bedingt, welche Symmetrieforderung man an die ψ-Funktion stellen will. Zum mindesten wird man *Symmetrie von ψ_n in den Variablen der Paare* 1 *bis* n verlangen müssen, d. h. wenn $P_{ll'}$ die Vertauschung der Variablen des l-ten und l'-ten *Paares* bedeutet $(\underset{+}{x_l} \leftrightarrow \underset{+}{x_{l'}},\ \underset{+}{\varrho_l} \leftrightarrow \underset{+}{\varrho_{l'}},\ \underset{-}{x_l} \leftrightarrow \underset{-}{x_{l'}},\ \underset{-}{\varrho_l} \leftrightarrow \underset{-}{\varrho_{l'}})$:

$$P_{ll'}\,\psi_n = \psi_n \qquad (l, l' = 1 \ldots n). \tag{14}$$

Diese Forderung ist erfüllbar, wenn

$$\mathfrak{S}_n = 1 + \sum_{l=1}^{n-1} P_{nl} \tag{15}$$

gewählt wird, denn dann ist mit ψ_n auch $\Phi^\mu\,\psi_n$ in den Paarvariablen 1 bis n symmetrisch. Weitergehende Symmetrieforderungen (Pauli-Prinzip) sollen später (§ 8) diskutiert werden; zunächst führen wir alle Überlegungen auf Grund der Minimalforderung (14) durch, unter Verwendung des speziellen Symmetrisierungsoperators (15).

Die *relativistische Invarianz* der Wellengleichungen (12) ist leicht zu verifizieren: Nach Ausführung einer Lorentz-Transformation multipliziere man die Gleichungen (12) von links mit dem Produkt der entsprechenden, auf alle M- und L-Partikeln bezogenen S-Matrizen $\left(S(n) = \prod_{m=1}^{N} S_m \prod_{l=1}^{n} \underset{+}{S_l}\underset{-}{S_l}\right)$ und ziehe dieses Produkt nach rechts durch den Ω_m-Operator hindurch; im Term mit $\mathfrak{T}_{-1}$ vereinige man $\underset{+}{S_n}\underset{-}{S_n}$ mit ζ_n^μ gemäß Gleichung (8); im Term mit $\mathfrak{T}_{+1}$ erweitere man (zwischen $\zeta_{n+1}^{\mu\,*}$ und ψ_{n+1}) mit $\underset{+}{S}^{-1}_{n+1}\underset{-}{S}^{-1}_{n+1}\underset{+}{S}_{n+1}\underset{-}{S}_{n+1}$ und benutze Gleichung (10); schließlich erhält man die Wellengleichung mit den neuen Koordinaten (x') wieder in der Gestalt (12), wo nur ψ_n durch $\psi_n' = S(n)\,\psi_n$ [und natürlich auch $\psi_{n\pm1}$ durch $\psi'_{n\pm1} = S(n\pm1)\,\psi_{n\pm1}$] ersetzt ist.

Bezüglich der Funktionen U, V in (13) ist zunächst nur zu verlangen, daß sie invariant sind gegen Lorentz-Transformationen und gegen Translationen des Koordinatensystems. Ihre explizite Darstellung können wir erst auf Grund weiterer einschränkender Bedingungen geben, die uns im folgenden begegnen werden.

§ 4. Wellengleichung der L-Partikeln. Für die L-Teilchen setzen wir nur eine gemeinsame Wellengleichung an:

$$\omega\,\psi = 0. \tag{16}$$

Bekanntlich sind die Differentialgleichungen (12) und (16) dann und nur dann *vereinbar* (integrabel), wenn die Operatoren Ω_m und ω vertauschbar sind[1]):

$$[\Omega_m, \omega] = 0. \tag{17}$$

Um dies zu erreichen, machen wir für ω folgenden Ansatz:

$$\omega = \omega^0 + \sum_{m=1}^{N} \varphi(X_m), \tag{18}$$

wo

$$\omega^0 = \sum_{l=1}^{n} \sum_{\mu} \left\{ \underset{+}{\gamma_l^\mu} \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \underset{+}{x_l^\mu}} + \underset{-}{\gamma_l^\mu} \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \underset{-}{x_l^\mu}} \right\} \quad (= \omega_n^0), \tag{19}$$

und wo $\varphi(X)$ je einen Term mit den Operatoren $\mathfrak{T}_{-1}$ und $\mathfrak{T}_{+1}$ enthalten soll[2]). Dann ergibt (17) mit (12):

$$i[\omega^0, \Phi^\mu(X)] = \frac{\partial \varphi(X)}{\partial X^\mu} \tag{20}$$

und

$$[\varphi(X), \Phi^\mu(X)] = 0. \tag{21}$$

Nach (20) ist zu verlangen, daß der Vierervektor $i[\omega^0, \Phi^\mu(X)]$ als *Gradient* einer skalaren Funktion von X darstellbar ist. Betrachten wir zunächst den Term mit $\mathfrak{T}_{-1}$ in (13), so kommt:

$$i[\omega^0, U(\underset{+}{x_n}, \underset{-}{x_n}, X)\, \zeta_n^\mu\, \mathfrak{T}_{-1}] = \sum_{\nu} \left\{ \underset{+}{\gamma_n^\nu} \frac{\partial}{\partial \underset{+}{x_n^\nu}} + \underset{-}{\gamma_n^\nu} \frac{\partial}{\partial \underset{-}{x_n^\nu}} \right\} U(\underset{+}{x_n}, \underset{-}{x_n}, X)\, \zeta_n^\mu\, \mathfrak{T}_{-1}$$

$$= \left(\frac{\partial}{\partial \underset{+}{x_n^\mu}} + \frac{\partial}{\partial \underset{-}{x_n^\mu}} \right) U(\underset{+}{x_n}, \underset{-}{x_n}, X)\, \eta_n\, \mathfrak{T}_{-1}$$

$$+ \sum_{\substack{\nu \\ (\nu \neq \mu)}}{}' \left(\frac{\partial}{\partial \underset{+}{x_n^\nu}} - \frac{\partial}{\partial \underset{-}{x_n^\nu}} \right) U(\underset{+}{x_n}, \underset{-}{x_n}, X)\, \underset{+}{\gamma_n^\nu} \zeta_n^\mu\, \mathfrak{T}_{-1},$$

da nämlich nach (1) und (7):

$$\underset{+}{\gamma_n^\mu} \zeta_n^\mu = \underset{-}{\gamma_n^\mu} \zeta_n^\mu = \eta_n, \qquad \underset{+}{\gamma_n^\nu} \zeta_n^\mu = -\underset{-}{\gamma_n^\nu} \zeta_n^\mu \quad \text{für} \quad \nu \neq \mu.$$

Ein Gradient kann hieraus nur entstehen, wenn

$$\left(\frac{\partial}{\partial \underset{+}{x^\nu}} - \frac{\partial}{\partial \underset{-}{x^\nu}} \right) U(\underset{+}{x}, \underset{-}{x}, X) = 0,$$

---

[1]) $[a, b]$ bedeutet wie üblich: $ab - ba$. — [2]) Ein Massenglied soll nicht auftreten; vgl. hierzu Fußnote 4, S. 356.

d. h. wenn U von $\underset{+}{x}$ und $\underset{-}{x}$ nur in der Kombination $\underset{+}{x} + \underset{-}{x}$ abhängt[1]). Da ferner Invarianz gegen Translation des Koordinatensystems bestehen muß, folgt:

$$U(\underset{+}{x}, \underset{-}{x}, X) = u\left(\frac{\underset{+}{x} + \underset{-}{x}}{2} - X\right). \tag{22}$$

Hiermit wird

$$\left(\frac{\partial}{\partial \underset{+}{x}^{\mu}} + \frac{\partial}{\partial \underset{-}{x}^{\mu}}\right) U(\underset{+}{x}, \underset{-}{x}, X) = -\frac{\partial}{\partial X^{\mu}} U(\underset{+}{x}, \underset{-}{x}, X),$$

und nach Einfügung des Symmetrisierungsoperators $\mathfrak{S}_n$ (15) kommt:

$$i[\omega^0, \mathfrak{S}_n U(\underset{+}{x}_n, \underset{-}{x}_n, X) \zeta_n^{\mu} \mathfrak{T}_{-1}] = -\frac{\partial}{\partial X^{\mu}} \mathfrak{S}_n U(\underset{+}{x}_n, \underset{-}{x}_n, X) \eta_n \mathfrak{T}_{-1}. \tag{23}$$

Andererseits ergibt sich für den Term mit $\mathfrak{T}_{+1}$[2]):

$$i\left[\omega^0, \int \mathrm{d}\underset{+}{x}_{n+1} \int \mathrm{d}\underset{-}{x}_{n+1} V(\underset{+}{x}_{n+1}, \underset{-}{x}_{n+1}, X) \zeta_{n+1}^{\mu *} \mathfrak{T}_{+1}\right]$$

$$= -\int \mathrm{d}\underset{+}{x}_{n+1} \int \mathrm{d}\underset{-}{x}_{n+1} V(\underset{+}{x}_{n+1}, \underset{-}{x}_{n+1}, X) \zeta_{n+1}^{\mu *} \sum_{\nu} \left\{\underset{+}{\gamma}_{n+1}^{\nu} \frac{\partial}{\partial \underset{+}{x}_{n+1}^{\nu}} + \underset{-}{\gamma}_{n+1}^{\nu} \frac{\partial}{\partial \underset{-}{x}_{n+1}^{\nu}}\right\} \mathfrak{T}_{+1};$$

integriert man hier partiell nach $\underset{+}{x}_{n+1}^{\nu}$ und $\underset{-}{x}_{n+1}^{\nu}$, und benutzt man die Relationen:

$$\zeta_{n+1}^{\mu *} \underset{+}{\gamma}_{n+1}^{\mu} = \zeta_{n+1}^{\mu *} \underset{-}{\gamma}_{n+1}^{\mu} = \eta_{n+1}^{*}, \quad \zeta_{n+1}^{\mu *} \underset{+}{\gamma}_{n+1}^{\nu} = -\zeta_{n+1}^{\mu *} \underset{-}{\gamma}_{n+1}^{\nu} \quad \text{für} \quad \nu \neq \mu,$$

so gelangt man zu der zu (22) analogen Forderung:

$$V(\underset{+}{x}, \underset{-}{x}, X) = v\left(\frac{\underset{+}{x} + \underset{-}{x}}{2} - X\right), \tag{24}$$

und man erhält:

$$i\left[\omega^0, \int \mathrm{d}\underset{+}{x}_{n+1} \int \mathrm{d}\underset{-}{x}_{n+1} V(\underset{+}{x}_{n+1}, \underset{-}{x}_{n+1}, X) \zeta_{n+1}^{\mu *} \mathfrak{T}_{+1}\right]$$

$$= -\frac{\partial}{\partial X^{\mu}} \int \mathrm{d}\underset{+}{x}_{n+1} \int \mathrm{d}\underset{-}{x}_{n+1} V(\underset{+}{x}_{n+1}, \underset{-}{x}_{n+1}, X) \eta_{n+1}^{*} \mathfrak{T}_{+1}. \tag{25}$$

---

[1]) Dies besagt, daß die beiden Partner eines erzeugten Paares den gleichen Energie-Impulsvektor besitzen! — [2]) Hier ist zu beachten, daß $\mathfrak{T}_{+1}\, \omega_n^0 = \omega_{n+1}^0 = \sum_{l=1}^{n+1} \cdots !$

Durch Addition der Gleichungen (23) und (25) und durch Vergleich mit (20) sieht man, daß der Operator φ (bis auf eine von X unabhängige Funktion) zu definieren ist durch

$$\varphi(X) = -\mathfrak{S}_n U(\underset{+}{x}_n, \underset{-}{x}_n, X)\, \eta_n \mathfrak{T}_{-1} - \int \mathrm{d}\,\underset{+}{x}_{n+1} \int \mathrm{d}\,\underset{-}{x}_{n+1} V(\underset{+}{x}_{n+1}, \underset{-}{x}_{n+1}, X)\, \eta^*_{n+1} \mathfrak{T}_{+1}. \quad (26)$$

Daß damit auch die Bedingung (21) erfüllt ist, wird in § 5 bewiesen werden. Mit (16), (18), (19) und (26) haben wir also eine Wellengleichung für die L-Teilchen aufgestellt, die mit den M-Wellengleichungen (12) vereinbar ist. Daß sie auch relativistisch invariant ist, beweist man ebenso wie im Falle der Gleichungen (12): wegen (5) und (6) ist φ eine *Invariante* (wie auch ω^0).

Es sei hier noch eine Relation für die *Divergenz des Vierervotentials* angegeben, die für das Folgende wichtig ist. Berechnet man die Größe $i[\omega^0, \varphi(X)]$ in derselben Weise wie dies oben für $i[\omega^0, \Phi^\mu(X)]$ geschehen ist, unter Benutzung von (22) und (24), so erhält man leicht:

$$i[\omega^0, \varphi(X)] = \sum_\mu \frac{\partial \Phi^\mu(X)}{\partial X^\mu}. \quad (27)$$

§ 5. Vertauschungsrelationen. Es sollen jetzt die Operatoren $[\Phi^{\nu'}(X'), \Phi^\nu(X)]$ berechnet werden, und zwar unter der Voraussetzung, daß sie nur auf solche Funktionen angewendet werden, die in den Variablen der L-Paare *symmetrisch* sind (was in unserem Formalismus stets automatisch der Fall ist).

Nach (13) enthält $[\Phi^{\nu'}(X'), \Phi^\nu(X)]$ nur Terme mit $\mathfrak{T}_{-2}$, $\mathfrak{T}_{+2}$ und $\mathfrak{T}_0$. Zunächst ist leicht zu sehen, daß die Terme mit $\mathfrak{T}_{-2}$ und $\mathfrak{T}_{+2}$ verschwinden. Die ersteren sind nämlich von der Form:

$$\{\mathfrak{S}_n U(\underset{+}{x}_n, \underset{-}{x}_n, X')\, \zeta^{\nu'}_n \cdot \mathfrak{S}_{n-1} U(\underset{+}{x}_{n-1}, \underset{-}{x}_{n-1}, X)\, \zeta^\nu_{n-1} - \mathfrak{S}_n U(\underset{+}{x}_n, \underset{-}{x}_n, X)\, \zeta^\nu_n \cdot \mathfrak{S}_{n-1} U(\underset{+}{x}_{n-1}, \underset{-}{x}_{n-1}, X')\, \zeta^{\nu'}_{n-1}\} \mathfrak{T}_{-2};$$

von den beiden hier stehenden Summanden ist aber jeder einzelne invariant gegenüber der Permutation $P_{n,n-1}$ [Vertauschung der Variablen des n-ten und des $(n-1)$-ten Paares; vgl. (15)], woraus unmittelbar folgt, daß sie einander fortheben. Für die zwei Terme mit $\mathfrak{T}_{+2}$:

$$\{\int \mathrm{d}\,\underset{+}{x}_{n+1} \int \mathrm{d}\,\underset{-}{x}_{n+1} V(\underset{+}{x}_{n+1}, \underset{-}{x}_{n+1}, X')\, \zeta^{\nu'*}_{n+1} \cdot \int \mathrm{d}\,\underset{+}{x}_{n+2} \int \mathrm{d}\,\underset{-}{x}_{n+2} V(\underset{+}{x}_{n+2}, \underset{-}{x}_{n+2}, X)\, \zeta^{\nu *}_{n+2} - \int \mathrm{d}\,\underset{+}{x}_{n+1} \int \mathrm{d}\,\underset{-}{x}_{n+1} V(\underset{+}{x}_{n+1}, \underset{-}{x}_{n+1}, X)\, \zeta^{\nu *}_{n+1} \cdot \int \mathrm{d}\,\underset{+}{x}_{n+2} \int \mathrm{d}\,\underset{-}{x}_{n+2} V(\underset{+}{x}_{n+2}, \underset{-}{x}_{n+2}, X')\, \zeta^{\nu'*}_{n+2}\} \mathfrak{T}_{+2}$$

gilt dasselbe, wie man durch gleichzeitige Vertauschung der Integrationsvariablen ($\underset{\pm}{x}_{n+1} \leftrightarrow \underset{\pm}{x}_{n+2}$) und der Summations-(Spin-) Indizes ($\underset{\pm}{\varrho}_{n+1} \leftrightarrow \underset{\pm}{\varrho}_{n+2}$) erkennt.

Es bleiben also nur vier Terme mit $\mathfrak{T}_0 (= 1)$, die folgendermaßen aussehen:

$$\begin{aligned}[\Phi^{\nu'}(X'), \Phi^{\nu}(X)] = {} & \mathfrak{S}_n U(\underset{+}{x}_n, \underset{-}{x}_n, X') \zeta_n^{\nu'} \cdot \int d\underset{+}{x}_n \int d\underset{-}{x}_n V(\underset{+}{x}_n, \underset{-}{x}_n, X) \zeta_n^{\nu *} \\ & - \mathfrak{S}_n U(\underset{+}{x}_n, \underset{-}{x}_n, X) \zeta_n^{\nu} \cdot \int d\underset{+}{x}_n \int d\underset{-}{x}_n V(\underset{+}{x}_n, \underset{-}{x}_n, X') \zeta_n^{\nu' *} \\ + {} & \int d\underset{+}{x}_{n+1} \int d\underset{-}{x}_{n+1} V(\underset{+}{x}_{n+1}, \underset{-}{x}_{n+1}, X') \zeta_{n+1}^{\nu' *} \cdot \mathfrak{S}_{n+1} U(\underset{+}{x}_{n+1}, \underset{-}{x}_{n+1}, X) \zeta_{n+1}^{\nu} \\ - {} & \int d\underset{+}{x}_{n+1} \int d\underset{-}{x}_{n+1} V(\underset{+}{x}_{n+1}, \underset{-}{x}_{n+1}, X) \zeta_{n+1}^{\nu *} \cdot \mathfrak{S}_{n+1} U(\underset{+}{x}_{n+1}, \underset{-}{x}_{n+1}, X') \zeta_{n+1}^{\nu'}. \end{aligned} \tag{28}$$

In den beiden ersten Summanden ist die Meinung die, daß die Variablen des n-ten Paares (nach Multiplikation mit $V\zeta^*$) zuerst heraussummiert bzw. -integriert und dann durch Multiplikation mit einer neuen Funktion derselben Variablen ($U\zeta$) wieder hineingebracht werden; nachher findet noch eine Symmetrisierung ($\mathfrak{S}_n$) statt. Diese beiden Summanden heben sich nun gerade fort gegen gewisse Teile der beiden letzten Summanden: in diesen schreiben wir gemäß (15):

$$\mathfrak{S}_{n+1} = 1 + \sum_{l=1}^{n} P_{n+1,l}$$

und betrachten vorerst nur die Terme mit $P_{n+1,l}$ $(l \leqq n)$; führt man diese Permutationen in den hinter $\mathfrak{S}_{n+1}$ stehenden Faktoren ($U\zeta$) aus und zieht man diese Faktoren nach vorn vor die Integralzeichen, so erweisen sich diese Terme (bis auf die Bezeichnung der Integrationsvariablen und Summationsindizes und ein Minuszeichen) in der Tat als identisch mit den ersten beiden Summanden in (28) und heben sich gegen diese fort. Schließlich bleiben nur diejenigen Terme übrig, die man aus dem dritten und vierten Summanden in (28) erhält, indem man dort $\mathfrak{S}_{n+1}$ durch 1 ersetzt; da aber die Funktion, auf die dieser Operator anzuwenden ist, die Variablen des Paares $(n+1)$ gar nicht enthält, lassen sich hier die Integrationen nach $\underset{\pm}{x}_{n+1}$ und die Summationen nach $\underset{\pm}{\varrho}_{n+1}$ explizit ausführen: der Operator $[\Phi^{\nu'}(X'), \Phi^{\nu}(X)]$ reduziert sich auf eine *Funktion* von X, X' und ν, ν'.

Unter Fortlassung des nunmehr bedeutungslosen Index $(n+1)$ können wir schreiben:

$$\begin{aligned}[\Phi^{\nu'}(X'), \Phi^{\nu}(X)] = {} & \zeta^{\nu' *} \zeta^{\nu} \cdot \int d\underset{+}{x} \int d\underset{-}{x} V(\underset{+}{x}, \underset{-}{x}, X') U(\underset{+}{x}, \underset{-}{x}, X) \\ & - \zeta^{\nu *} \zeta^{\nu'} \cdot \int d\underset{+}{x} \int d\underset{-}{x} V(\underset{+}{x}, \underset{-}{x}, X) U(\underset{+}{x}, \underset{-}{x}, X'). \end{aligned} \tag{29}$$

Nun ist aber

$$\zeta^{\nu'*}\zeta^{\nu} = \zeta^{\nu*}\zeta^{\nu'} = \delta_{\nu\nu'} = \begin{cases} 1 & \text{für } \nu = \nu', \\ 0 & \text{für } \nu \neq \nu'; \end{cases} \tag{30}$$

denn aus den Formeln (1) bis (4) folgt:

$$\begin{aligned} \zeta^{\nu'*}\zeta^{\nu} &= \eta^* \underset{+}{\gamma^{\nu'}} \underset{+}{\gamma^{\nu}} \eta = \eta^* \underset{+}{\gamma^{\nu'}} \underset{-}{\gamma^{\nu}} \eta = \eta^* \underset{-}{\gamma^{\nu}} \underset{+}{\gamma^{\nu'}} \eta = \eta^* \underset{+}{\gamma^{\nu}} \underset{+}{\gamma^{\nu'}} \eta \\ &= \eta^* \cdot \tfrac{1}{2} (\underset{+}{\gamma^{\nu'}} \underset{+}{\gamma^{\nu}} + \underset{+}{\gamma^{\nu}} \underset{+}{\gamma^{\nu'}}) \eta = \delta_{\nu\nu'} \eta^* \eta = \delta_{\nu\nu'}. \end{aligned}$$

Hiermit ergibt (29):

$$[\boldsymbol{\Phi}^{\nu'}(X'), \boldsymbol{\Phi}^{\nu}(X)] = \delta_{\nu\nu'} \cdot \int \mathrm{d}\underset{+}{x} \int \mathrm{d}\underset{-}{x} \{V(\underset{+}{x}, \underset{-}{x}, X') U(\underset{+}{x}, \underset{-}{x}, X) - V(\underset{+}{x}, \underset{-}{x}, X) U(\underset{+}{x}, \underset{-}{x}, X')\}. \tag{31}$$

Indem wir ferner von (22) und (24) Gebrauch machen, führen wir zweckmäßig die Schwerpunkts- und relativen Koordinaten des Paares $(\underset{+}{x}, \underset{-}{x})$:

$$\tfrac{1}{2}(\underset{+}{x}^{u} + \underset{-}{x}^{u}) = y^{u}, \qquad \underset{+}{x}^{u} - \underset{-}{x}^{u} = z^{u} \tag{32}$$

als neue Integrationsvariable ein (wobei $\mathrm{d}\underset{+}{x}\,\mathrm{d}\underset{-}{x} = \mathrm{d}y\,\mathrm{d}z$). Um zu vermeiden, daß das Integral über den z-Raum divergiert, kann man wie folgt verfahren: Aus dem vierdimensionalen z-Raum werde ein endlicher Bereich vom Rauminhalt B ausgeschnitten, dessen Berandung wir später allseitig gegen das Unendliche gehen lassen, welchen Grenzübergang wir kurz durch das Symbol $B \to \infty$ andeuten. $g_B(z)$ sei die folgende Funktion:

$$g_B(z) = \begin{cases} \dfrac{1}{\sqrt{B}} & \text{innerhalb } B, \\ 0 & \text{außerhalb } B. \end{cases} \tag{33}$$

An Stelle von (22), (24) machen wir nun den präzisierten Ansatz[1]):

$$\left.\begin{aligned} U(\underset{+}{x}, \underset{-}{x}, X) &= g_B(z) \cdot u(y - X), \\ V(\underset{+}{x}, \underset{-}{x}, X) &= g_B(z) \cdot v(y - X), \end{aligned}\right\} \tag{34}$$

so daß:

$$[\boldsymbol{\Phi}^{\nu'}(X'), \boldsymbol{\Phi}^{\nu}(X)] = \delta_{\nu\nu'} \cdot \int \mathrm{d}y \{v(y - X') u(y - X) - v(y - X) u(y - X')\}. \tag{35}$$

---

[1]) Hierdurch verlieren zwar die Wellengleichungen (12) und (16) in der Umgebung der Berandung von B ihre Integrabilität, so daß man die Fortsetzung der ψ-Funktion von innen nach außen etwa durch (12) allein zu definieren hat. Diese Begrenztheit des Integrabilitätsbereiches wird aber im Limes $B \to \infty$ belanglos, wenn ψ im Unendlichen genügend stark verschwindet. — Auch die Forderung der relativistischen Invarianz von U und V ist natürlich erst im Limes $B = \infty$ erfüllbar.

Hier steht rechterhand eine relativistisch invariante[1]) Funktion des Vierervektors $X' - X$, über die wir nun noch mit einiger Willkür verfügen können.

Im Zusammenhang mit der gebräuchlichen Quantenelektrodynamik interessiert hier vor allem die Frage, ob man es durch Wahl der Funktionen u und v erreichen kann, daß die Vertauschungsrelationen (35) die bekannte Gestalt annehmen:

$$[\Phi^{\nu'}(X'), \Phi^{\nu}(X)] = \delta_{\nu\nu'} \cdot i\varepsilon \cdot D(X' - X), \tag{36}$$

wo D die Jordan-Paulische „invariante Deltafunktion" bedeutet[2]). Um zu zeigen, daß dies tatsächlich erreichbar ist, stellen wir u und v durch vierfache Fourier-Integrale dar:

$$u(x) = \alpha \int \mathrm{d}k\, a(k)\, e^{i\sum_\mu k^\mu x^\mu}, \quad v(x) = \beta \int \mathrm{d}k\, b(k)\, e^{-i\sum_\mu k^\mu x^\mu} \tag{37}$$

($\mathrm{d}k = \mathrm{d}k^1\,\mathrm{d}k^2\,\mathrm{d}k^3\,(-i)\,\mathrm{d}k^4$; α und β = Konstanten), und machen für die Amplitudenfunktionen $a(k)$, $b(k)$ etwa den folgenden Ansatz:

$$a(k) = b(k) = \begin{cases} \dfrac{1}{q} & \text{für } 0 > \sum_\mu k^{\mu 2} > -q^2 \text{ und } ik^4 < 0, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \tag{38}$$

Hier ist q ein reeller Parameter, der nachher gegen Null gehen soll[3]). Die Anwendung des Fourierschen Integraltheorems ergibt:

$$\int \mathrm{d}y\, \{v(y - X')\, u(y - X) - v(y - X)\, u(y - X')\}$$
$$= (2\pi)^4 \alpha\beta \int \mathrm{d}k\, a(k)\, b(k)\, 2i \sin\left\{\sum_\mu k^\mu (X'^\mu - X^\mu)\right\};$$

führt man hier auf Grund von (38) die Integration nach $(-ik^4)$ aus, so erhält man im Limes $q = 0$ in der Tat die Jordan-Paulische Integral-

[1]) Hier und im folgenden ist „relativistische Invarianz" in beschränktem Sinne zu verstehen: als Invarianz gegen Lorentz-Transformationen, welche *die Zeitrichtung nicht umkehren*. Sollen nämlich $\Phi^\nu(X)$ und $\Phi^\nu(X')$ überhaupt nichtvertauschbar sein, so darf man von u und v nur Invarianz in diesem beschränkten Sinne fordern [denn mit $u(-x) = u(x)$, $v(-x) = v(x)$ würde das Integral rechterhand in (35) Null]. Die hierin liegende Auszeichnung einer Zeitrichtung ist prinzipiell dieselbe wie in der bisherigen Quantenelektrodynamik. — [2]) Vgl. P. Jordan u. W. Pauli, ZS. f. Phys. **47**, 151, 1928, I, § 2. Identifiziert man $D(X)$ mit der dortigen Funktion $\Delta(xyzt)$, und schreibt man den M-Teilchen die Elektronenladung (e) zu, so ist die reine Zahl ε in (36) mit der Sommerfeldschen Konstanten $e^2/\hbar c \cong 1/137$ zu identifizieren. (Man beachte, daß unser Potential Φ sich von dem in üblicher Weise definierten Potential um einen Faktor $e/\hbar c$ unterscheidet!) — [3]) Dabei ist die Meinung die, daß man alle Rechnungen zunächst mit $q \neq 0$ (und endlichem B) ausführen soll ($\psi = \psi_{B,q}$); erst im Endergebnis soll dann zur Grenze $B = \infty$, $q = 0$ übergegangen werden. Dies entspricht gänzlich dem üblichen Verfahren bei Rechnungen mit „Deltafunktionen".

darstellung der invarianten Deltafunktion[1]), und der Vergleich mit (36) ergibt:

$$\varepsilon = 32\pi^6\alpha\beta. \tag{39}$$

In ganz analoger Weise können die Operatoren $[\varphi(X'), \varphi(X)]$ und $[\varphi(X'), \Phi^\nu(X)]$ berechnet werden; der einzige Unterschied gegen die obige Rechnung besteht darin, daß an Stelle von (30) die Relationen

$$\eta^*\eta = 1, \quad \eta^*\zeta^\nu = \zeta^{\nu *}\eta = 0 \tag{40}$$

zu verwenden sind: die erstere ist die Normierungsbedingung (4); die zweite kann man mit (1), (7) und (9) etwa wie folgt beweisen (Invarianz gegen eine Koordinatenspiegelung):

$$\eta^*\underset{+}{\gamma^\nu}\eta = \eta^*\underset{+}{\gamma^\mu}\underset{-}{\gamma^\mu}\cdot\underset{+}{\gamma^\nu}\cdot\underset{-}{\gamma^\mu}\underset{+}{\gamma^\mu}\eta = \eta^*\underset{+}{\gamma^\mu}\underset{+}{\gamma^\nu}\underset{+}{\gamma^\mu}\eta = -\eta^*\underset{+}{\gamma^\nu}\eta \quad (\mu \neq \nu),$$

also

$$\eta^*\underset{+}{\gamma^\nu}\eta = \eta^*\zeta^\nu = \zeta^{\nu *}\eta = 0.$$

Demnach wird

$$[\varphi(X'), \varphi(X)] = i\varepsilon \cdot D(X' - X), \tag{41}$$

$$[\varphi(X'), \Phi^\nu(X)] = 0. \tag{42}$$

Das invariante Potential φ ist also mit dem Vierervektorpotential Φ vertauschbar; insbesondere erweist sich hiermit nachträglich auch die Bedingung (21) [das ist (42) mit $X' = X$] als erfüllt.

§ 6. Erwartungswerte und ihre zeitlichen Ableitungen. Sei F irgendein Operator, der auch von der Paaranzahl n abhängen und die Operatoren $\mathfrak{T}_k$ enthalten darf; es sei nur vorausgesetzt, daß $F_n\psi_n$ in den Variablen der Paare 1 bis n symmetrisch ist. Wir definieren nun, nach dem Vorbild der D.-F.-P.-Theorie[2]), einen Erwartungswert $\overline{F}$ der Größe F, der von den Zeitkoordinaten[3]) $T_m = -iX_m^4$ $(m = 1 \ldots N)$ der M-Partikeln allein abhängen soll; über alle anderen Koordinaten wird integriert, insbesondere also auch über die Zeitkoordinaten der L-Partikeln[4]); schließlich ist noch über alle Werte der Paarzahl n $(\geqq 0)$ zu summieren. Sei also $\mathrm{d}X_m^{(3)}$ das dreidimensionale Volumenelement des Koordinatenraumes (X_m^1, X_m^2, X_m^3)

[1]) Vgl. P. Jordan u. W. Pauli, l. c., Gleichung (12). — [2]) D. F. P. bedeutet: Dirac, Fock, Podolsky; vgl. Fußnote 3, S. 338. — [3]) Wir setzen die Lichtgeschwindigkeit = 1, messen also die Zeiten durch die entsprechenden Lichtwege. — [4]) Dies ist unerläßlich, wenn man für die zeitlichen Ableitungen der Erwartungswerte Gleichungen vom Typus (46) erhalten will (siehe Fußnote 1, S. 352). Bei der Bildung der Erwartungswerte müssen wir also die M-Teilchen vor den L-Teilchen auszeichnen, indem wir die Zeitkoordinaten der letzteren herausmitteln, während die M-Partikelzeiten als unabhängige Parameter stehen bleiben!

einer M-Partikel, dagegen $\mathrm{d}\underset{+}{x}_l$ bzw. $\mathrm{d}\underset{-}{x}_l$ wie bisher das vierdimensionale Volumenelement des Raumes ($\underset{+}{x}_l^1, \underset{+}{x}_l^2, \underset{+}{x}_l^3, -i\underset{+}{x}_l^4$ bzw. $\underset{-}{x}_l^1, \underset{-}{x}_l^2, \underset{-}{x}_l^3, -i\underset{-}{x}_l^4$) einer L-Partikel, so haben wir den *Erwartungswert von* F folgendermaßen zu definieren:

$$\overline{F} = \prod_{m=1}^{N} \int \mathrm{d}\, X_m^{(3)} \sum_n \prod_{l=1}^{n} \int \mathrm{d}\,\underset{+}{x}_l \int \mathrm{d}\,\underset{-}{x}_l\, \psi_n^*\, \pi_n F_n\, \psi_n. \tag{43}$$

Die Einfügung des Faktors

$$\pi_n = (-1)^n \prod_{l=1}^{n} \underset{+}{\gamma}_l^4\, \underset{-}{\gamma}_l^4 \tag{44}$$

hinter ψ^* erfolgt mit Rücksicht auf relativistische Invarianz[1]) und Selbstadjungiertheit (siehe unten).

Wir berechnen nun die *zeitlichen Ableitungen* $\partial\overline{F}/\partial T_m$ auf Grund der Wellengleichungen der Funktion ψ und ihrer Hermiteschen Konjugierten ψ^*. Nach (12) ist

$$i\,\Gamma_m^4\,\Omega_m = \frac{1}{i}\,\frac{\partial}{\partial T_m} + H_m, \tag{45}$$

wo H_m (bis auf den Faktor $\hbar$) den Hamilton-Operator des m-ten Teilchens bedeutet; die zu verwendenden Wellengleichungen lauten also:

$$\frac{\partial \psi}{\partial T_m} = -i\,H_m\,\psi, \quad \frac{\partial \psi^*}{\partial T_m} = +i\,(H_m\,\psi)^* = +i\,\psi^* H_m^*,$$

und es wird somit

$$\frac{\partial}{\partial T_m}\,\overline{F} = \prod_{m=1}^{N} \int \mathrm{d}\, X_m^{(3)} \sum_n \prod_{l=1}^{n} \int \mathrm{d}\,\underset{+}{x}_l \int \mathrm{d}\,\underset{-}{x}_l\, \psi_n^* \Big\{ \pi_n \frac{\partial F_n}{\partial T_m} + i H_m^* \pi_n F_n - i\,\pi_n F_n H_m \Big\}\, \psi_n.$$

Damit diese Gleichung die bekannte Gestalt

$$\frac{\partial}{\partial T_m}\,\overline{F} = \overline{\frac{\partial F}{\partial T_m}} + i\,\overline{[H_m, F]} \tag{46}$$

annimmt, fordern wir:

$$\prod_{m=1}^{N} \int \mathrm{d}\, X_m^{(3)} \sum_n \prod_{l=1}^{n} \int \mathrm{d}\,\underset{+}{x}_l \int \mathrm{d}\,\underset{-}{x}_l\, \psi_n^* \{H_m^* \pi_n - \pi_n H_m\}\, F_n\, \psi_n = 0 \tag{47}$$

---

[1]) Für die in Verbindung mit einer Lorentz-Transformation auftretenden Matrizen $\underset{+}{S}_l$, $\underset{-}{S}_l$ (vgl. § 3) gilt nämlich:

$$\Big(\prod_{l=1}^{n} \underset{+}{S}_l\, \underset{-}{S}_l\Big)^*\, \pi_n = \pi_n \Big(\prod_{l=1}^{n} \underset{+}{S}_l\, \underset{-}{S}_l\Big)^{-1}.$$

(Bedingung der „Selbstadjungiertheit" für H_m). Da die drei Matrizen $i\Gamma_m^4\Gamma_m^k$ $(k=1,2,3)$ hermitisch sind, ist (47) gleichbedeutend mit der Forderung, daß die *Potentiale* Φ^1, Φ^2, Φ^3 und $i\Phi^4$ *selbstadjungiert* seien in folgendem Sinne:

$$\left.\begin{aligned}&\sum_n \prod_{l=1}^{n} \int \mathrm{d}\underset{+}{x}_l \int \mathrm{d}\underset{-}{x}_l \psi_n^* \{\Phi^{k*}(X)\pi_n - \pi_n \Phi^k(X)\} F_n \psi_n = 0 \quad (k=1,2,3),\\ &\sum_n \prod_{l=1}^{n} \int \mathrm{d}\underset{+}{x}_l \int \mathrm{d}\underset{-}{x}_l \psi_n^* \{\Phi^{4*}(X)\pi_n + \pi_n \Phi^4(X)\} F_n \psi_n = 0.\end{aligned}\right\} \tag{48}$$

Setzen wir hier die Potentialoperatoren (13) ein, so kommt:

$$\begin{aligned}&\sum_n \prod_{l=1}^{n} \int \mathrm{d}\underset{+}{x}_l \int \mathrm{d}\underset{-}{x}_l \Big\{ \psi_{n-1}^* \zeta_n^{\mu *} U^*(\underset{+}{x}_n, \underset{-}{x}_n, X) \overleftarrow{\mathfrak{S}_n} \pi_n F_n \psi_n\\ &+ \int \mathrm{d}\underset{+}{x}_{n+1} \int \mathrm{d}\underset{-}{x}_{n+1} \psi_{n+1}^* \zeta_{n+1}^{\mu} V^*(\underset{+}{x}_{n+1}, \underset{-}{x}_{n+1}, X) \pi_n F_n \psi_n\\ &\mp \psi_n^* \pi_n \mathfrak{S}_n U(\underset{+}{x}_n, \underset{-}{x}_n, X) \zeta_n^{\mu} F_{n-1} \psi_{n-1}\\ &\mp \psi_n^* \pi_n \int \mathrm{d}\underset{+}{x}_{n+1} \int \mathrm{d}\underset{-}{x}_{n+1} V(\underset{+}{x}_{n+1}, \underset{-}{x}_{n+1}, X) \zeta_{n+1}^{\mu *} F_{n+1} \psi_{n+1} \Big\} = 0\end{aligned} \tag{49}$$

(obere oder untere Vorzeichen, je nachdem $\mu = 1,2,3$ oder $\mu = 4$). Der hier in der ersten Zeile unter dem Zeichen $\mathfrak{S}_n$ angebrachte Pfeil soll andeuten, daß die Symmetrisierungsoperation (15) an den *links* von ihm stehenden Faktoren auszuführen ist. Allerdings kann $\mathfrak{S}_n$ sofort wieder durch den nach rechts wirkenden Operator $\overleftarrow{\mathfrak{S}_n}$ ersetzt werden, da dies lediglich eine Vertauschung der Integrations- und Summationsvariablen bedeutet; da ferner $\pi_n F_n \psi_n$ gegen Permutationen der Paarvariablen $(P_{nl},\ l = 1 \ldots n-1)$ invariant ist, ist $\mathfrak{S}_n$ einfach durch die Paaranzahl n ersetzbar. Ebenso kann in der dritten Zeile von (49) $\mathfrak{S}_n$ durch $\overleftarrow{\mathfrak{S}_n}$ oder durch n ersetzt werden. In der zweiten und vierten Zeile andererseits ersetzen wir den Summationsindex n durch $n-1$; dadurch können alle Integralzeichen von der Klammer zusammengefaßt werden[1]), und man erhält:

$$\begin{aligned}\sum_n \prod_{l=1}^{n} \int \mathrm{d}\underset{+}{x}_l \int \mathrm{d}\underset{-}{x}_l \Big\{ &\psi_{n-1}^* \zeta_n^{\mu *} U^*(\underset{+}{x}_n, \underset{-}{x}_n, X)\, n\, \pi_n F_n \psi_n\\ &+ \psi_n^* \zeta_n^{\mu} V^*(\underset{+}{x}_n, \underset{-}{x}_n, X) \pi_{n-1} F_{n-1} \psi_{n-1}\\ &\mp \psi_n^* \pi_n\, n\, U(\underset{+}{x}_n, \underset{-}{x}_n, X) \zeta_n^{\mu} F_{n-1} \psi_{n-1}\\ &\mp \psi_{n-1}^* \pi_{n-1} V(\underset{+}{x}_n, \underset{-}{x}_n, X) \zeta_n^{\mu *} F_n \psi_n \Big\} = 0.\end{aligned}$$

[1]) An dieser Stelle ist ersichtlich, warum in (43) die Integration über die Zeitkoordinaten der L-Paare unentbehrlich ist.

Nun ist aber nach (44) und (7)

$$\begin{aligned}\pi_n \zeta_n^\mu &= \pi_{n-1} \cdot (-1)\, \gamma_n^4 \gamma_n^4 \zeta_n^\mu = -\pi_{n-1} \gamma_n^4 \gamma_n^4 \gamma_n^\mu \eta_n \\ &= -\pi_{n-1} \gamma_n^4 \gamma_n \gamma_n^4 \eta_n \\ &= \pm \pi_{n-1} \zeta_n^\mu = \pm \zeta_n^\mu \pi_{n-1} \qquad \begin{pmatrix} + \text{ für } \mu = 1, 2, 3; \\ - \text{ für } \mu = 4. \end{pmatrix},\end{aligned}$$

ebenso

$$\zeta_n^{\mu *} \pi_n = \pm \pi_{n-1} \zeta_n^{\mu *},$$

so daß die Bedingungen (48) schließlich wie folgt geschrieben werden können:

$$\begin{aligned}\sum_n \prod_{l=1}^{n} \int \mathrm{d}\, \underset{+}{x}_l \int \mathrm{d}\, \underset{-}{x}_l \{ &\psi_{n-1}^* \pi_{n-1} \left(n U^* (\underset{+}{x}_n, \underset{-}{x}_n, X) - V (\underset{+}{x}_n, \underset{-}{x}_n, X)\right) \zeta_n^{\mu *} F_n \psi_n \\ &- \psi_n^* \pi_n \left(n U (\underset{+}{x}_n, \underset{-}{x}_n, X) - V^* (\underset{+}{x}_n, \underset{-}{x}_n, X)\right) \zeta_n^\mu F_{n-1} \psi_{n-1} \} \\ &= 0 \quad (\mu = 1, 2, 3, 4).\end{aligned}$$

Die Potentiale sind also im Sinne von (48) selbstadjungiert, wenn

$$V (\underset{+}{x}, \underset{-}{x}, X) = n \cdot U^* (\underset{+}{x}, \underset{-}{x}, X) \tag{50}$$

gewählt wird. Greifen wir auf die Darstellung (34), (37), (38) der Funktionen U und V zurück, so können wir dies erreichen durch den Ansatz:

$$\alpha = \varkappa \cdot \frac{1}{\sqrt{n}}, \quad \beta = \varkappa^* \cdot \sqrt{n}, \tag{51}$$

wo $\varkappa$ eine neue (dimensionslose) Konstante ist; damit wird nach (39)

$$\varepsilon = 32\, \pi^6 |\varkappa|^2. \tag{52}$$

Hierdurch sind wir nun in der Lage, die zeitlichen Ableitungen von Erwartungswerten allgemein gemäß Gleichung (46) berechnen zu können.

Im Anschluß hieran sei erwähnt, daß mit (50) auch das invariante Potential $i\varphi$ selbstadjungiert ist:

$$\sum_n \prod_{l=1}^{n} \int \mathrm{d}\, \underset{+}{x}_l \int \mathrm{d}\, \underset{-}{x}_l\, \psi_n^* \{\varphi^* (X)\, \pi_n + \pi_n\, \varphi (X)\}\, F_n \psi_n = 0. \tag{53}$$

Der Beweis ergibt sich genau wie oben für $i\Phi^4$, und zwar mit Hilfe der Relationen

$$\pi_n \eta_n = -\eta_n \pi_{n-1}, \quad \eta_n^* \pi_n = -\pi_{n-1} \eta_n^*.$$

Da andererseits auch der Operator $i\omega^0$ (19) selbstadjungiert ist[1]):

$$\sum_n \prod_{l=1}^{n} \int \mathrm{d}\, \underset{+}{x}_l \int \mathrm{d}\, \underset{-}{x}_l\, \psi_n^* \{\omega_n^{0*} \pi_n + \pi_n\, \omega_n^0\}\, F_n \psi_n = 0, \tag{54}$$

[1]) ω^{0*} ist definiert durch: $\psi^* \omega^{0*} = (\omega^0 \psi)^*$.

wie durch partielle Integration leicht verifiziert werden kann[1]), so gilt dasselbe schließlich auch für den Operator $i\omega$ (18):

$$\sum_n \prod_{l=1}^{n} \int \mathrm{d}\, \underset{+}{x_l} \int \mathrm{d}\, \underset{-}{x_l}\, \psi_n^* \{\omega_n^* \pi_n + \pi_n \omega_n\} F_n \psi_n = 0.$$

Vermöge der Wellengleichung (16) ist aber

$$\omega_n \psi_n = 0 \quad \text{und} \quad \psi_n^* \omega_n^* = 0;$$

mithin folgt:

$$\sum_n \prod_{l=1}^{n} \int \mathrm{d}\, \underset{+}{x_l} \int \mathrm{d}\, \underset{-}{x_l}\, \psi_n^* \pi_n \{\omega_n F_n - F_n \omega_n\} \psi_n = 0,$$

oder auch

$$\overline{[\omega, F]} = \overline{[\omega^0 + \sum_m \varphi(X_m), F]} = 0. \tag{55}$$

§ 7. Feldgleichungen; Zusammenhang mit der D.F.P.-Theorie. Werden die Gleichungen (46) und (55) speziell auf die *Potentiale* $F = \Phi^\mu(X)$ und $F = \varphi(X)$ angewendet (wobei X^ν die Koordinaten eines beliebigen Aufpunktes bedeuten, die von den Partikelkoordinaten unabhängig sind), so kommt, bei Berücksichtigung der Vertauschungsrelationen (36), (41) und (42):

$$\frac{\partial}{\partial T_m} \overline{\Phi^\mu(X)} = i \overline{\Gamma_m^4 \Gamma_m^\mu \varepsilon D(X - X_m)}, \tag{56}$$

$$\frac{\partial}{\partial T_m} \overline{\varphi(X)} = 0, \tag{57}$$

$$\overline{[\omega^0, \Phi^\mu(X)]} = 0, \tag{58}$$

$$\overline{[\omega^0, \varphi(X)]} = i\varepsilon \sum_m \overline{D(X - X_m)}. \tag{59}$$

Aus (20) und (58) folgt:

$$\overline{\frac{\partial \varphi(X)}{\partial X^\mu}} = \frac{\partial}{\partial X^\mu} \overline{\varphi(X)} = 0. \tag{60}$$

Die Gleichungen (60) und (57) sagen aus, daß der Erwartungswert von $\varphi(X)$ weder von den Parametern X^μ ($\mu = 1 \ldots 4$) noch von den M-Zeiten T_m abhängt, also eine *Konstante* ist. Ferner ergibt (59) in Verbindung mit (27):

$$\overline{\sum_\mu \frac{\partial \Phi^\mu(X)}{\partial X^\mu}} = \sum_\mu \frac{\partial}{\partial X^\mu} \overline{\Phi^\mu(X)} = -\varepsilon \sum_m \overline{D(X - X_m)}. \tag{61}$$

[1]) Es ist zu beachten, daß $\underset{+}{x_l^4}$, $\underset{-}{x_l^4}$ in (19) die *imaginären* Zeitkoordinaten bedeuten (also $x^{4*} = -x^4$)!

Die Differentialgleichungen für das Viererpotential $\overline{\Phi}$, *die wir mit* (56) *und* (61) *gewonnen haben, sind völlig gleichlautend mit denjenigen der mehrzeitigen Feldtheorie von D. F. P.* Dabei ist hervorzuheben, daß die Gleichung (61), welche in der bisherigen Quantenelektrodynamik als „*Nebenbedingung*" für die Wellenfunktion ψ ein besonderes Postulat bildete, sich hier *als notwendige Folge der L-Wellengleichung* (16) ergeben hat. Die allgemeinste Form dieser „Nebenbedingung" erhält man, indem man in (55) $F = \varphi(X) \cdot F_M$ einsetzt, wo F_M eine beliebige Funktion der (Orts-, Zeit- und Spin-) Koordinaten der M-Partikeln darstellt; da F_M mit ω^0 und mit $\varphi(X_m)$ vertauschbar ist, folgt mit Hilfe von (27) und (41):

$$\overline{\sum_\mu \frac{\partial \Phi^\mu(X)}{\partial X^\mu} \cdot F_M} = -\varepsilon \overline{\sum_m D(X - X_m) \cdot F_M}. \tag{62}$$

Um den Anschluß an die D. F. P.sche Theorie vollständig herzustellen, brauchen wir jetzt nur noch zu zeigen, daß die Potentialoperatoren $\Phi^\nu(X)$, als Funktionen der Aufpunktskoordinaten X betrachtet, Lösungen der *homogenen Wellengleichung* sind:

$$\sum_\mu \frac{\partial^2}{\partial X^{\mu 2}} \Phi^\nu(X) = 0. \tag{63}$$

Nach (13) und (34) ist das der Fall, wenn

$$\sum_\mu \frac{\partial^2 u(x)}{\partial x^{\mu 2}} = \sum_\mu \frac{\partial^2 v(x)}{\partial x^{\mu 2}} = 0. \tag{64}$$

Dies leisten nun aber in der Tat die in § 5 mit Rücksicht auf die Vertauschungsrelationen gewählten Funktionen (37), (38): in den vierfachen Fourier-Integralen für u und v treten nämlich als Wellenzahlvektoren k im Limes $q = 0$ nur *Nullvektoren* auf $\left(\sum_u k^{\mu 2} = 0\right)$, was dasselbe bedeutet wie (64) oder (63). Genauer gesagt: wenn für irgendeinen Operator F im Limes $q = 0$ der Erwartungswert $\overline{\Phi^\nu(X) \cdot F}$ *endlich* ist, so folgt:

$$\lim_{q=0} \overline{\sum_\mu \frac{\partial^2 \Phi^\nu(X)}{\partial X^{\mu 2}} \cdot F} = 0, \tag{65}$$

und diese Aussage ist im Hinblick auf alle Anwendungen der Identität (63) äquivalent.

Unser Viererpotential Φ *besitzt also tatsächlich alle die Eigenschaften, die für das „elektromagnetische Potential" in der mehrzeitigen Quantenelektrodynamik charakteristisch sind* [Wellengleichung (63), Nebenbedingung (62) und Vertauschungsrelationen (36)]; folglich müssen alle Aussagen

unseres Formalismus, die sich auf die M-Partikeln und auf die „Feldstärken"

$$F^{\mu\nu}(X) = \frac{\partial \Phi^{\mu}(X)}{\partial X^{\nu}} - \frac{\partial \Phi^{\nu}(X)}{\partial X^{\mu}}$$

beziehen, mit den Aussagen der bisherigen Theorie übereinstimmen. Beispielsweise kann die Ableitung der *Maxwellschen Gleichungen* für die Erwartungswerte der Feldstärken im *einzeitigen* Grenzfall[1]) genau so erfolgen, wie dies aus der Arbeit von D. F. P.[2]) bekannt ist; insbesondere sind die Operatoren der *elektrischen Ladungs- und Stromdichte* dieselben wie in der Heisenberg-Paulischen Theorie [nur sind hier natürlich die Erwartungswerte nach (43) zu berechnen]. Durch Verwendung der üblichen Näherungsmethoden (Abspaltung des statischen Feldes, dann Störungsrechnung) kann man sich auch an einzelnen Problemen (z. B. Lichtemission) von der Äquivalenz der Theorien überzeugen. Schließlich sei erwähnt, daß die vom Verfasser[3]) (zwecks Elimination der elektromagnetischen Trägheit) vorgeschlagene Präzisierung der Wellengleichungen (12) ebenfalls hierher übertragbar ist.

§ 8. Andere Symmetrieforderungen. In § 3 haben wir darauf hingewiesen, daß die Symmetriebedingung, die wir dort der ψ-Funktion bezüglich ihrer Abhängigkeit von den L-Variablen auferlegten, nicht die einzig mögliche ist. Während wir in § 3 bis 7 lediglich Invarianz gegenüber Vertauschungen verschiedener *L-Paare* verlangten, könnte man beispielsweise auch daran denken, das *Paulische Ausschlußprinzip* auf die L-Partikeln anzuwenden und zu fordern, daß die ψ-Funktion jeweils bei Vertauschung der Variablen zweier gleichartiger L-Partikeln das Vorzeichen ändert. Hierbei ergeben sich nun wieder zwei Möglichkeiten: Die oben formal als „positiv" und „negativ" bezeichneten L-Teilchen können entweder als *verschiedenartig* oder als *gleichartig* betrachtet werden[4]).

---

[1]) Dieser ist dadurch charakterisiert, daß die Zeitkoordinaten der M-Partikeln $T_1, T_2, \ldots, T_N$ dem laufenden Zeitparameter $T = -iX^4$ gleichgesetzt werden. Die L-Partikeln können an diesem Grenzübergang natürlich nicht mehr teilhaben, da ja ihre Zeitkoordinaten bereits herausintegriert sind. — [2]) l. c., § 6. — [3]) G. Wentzel, ZS. f. Phys. **86**, 479, 635, 1933; **87**, 726, 1934. — [4]) Ein Kriterium hierfür kann man vielleicht den Ruhmassen $\overset{+}{m}$, $\overset{-}{m}$ der beiden Teilchensorten entnehmen. Der Umstand, daß in der L-Wellengleichung (16) der ω-Operator keine Massenterme enthält [und auch nicht enthalten darf, da sonst (20) nur triviale Lösungen haben würde], ist dahin zu interpretieren, daß $\overset{+}{m} + \overset{-}{m} = 0$ ist. Ist speziell $\overset{+}{m} = \overset{-}{m} = 0$, so könnten die Teilchensorten als gleichartig, anderenfalls ($\overset{+}{m} = -\overset{-}{m} \neq 0$) als verschiedenartig gelten. Freilich liefert die Theorie, soweit sie hier entwickelt ist, keine Handhabe zur physikalischen Bestimmung jener Massen.

Im *ersten Falle* wird man fordern, daß ψ in den positiven Partikeln einerseits, in den negativen andererseits antisymmetrisch ist[1]):

$$\overset{+}{P}_{ll'}\psi = -\psi, \quad \overset{-}{P}_{ll'}\psi = -\psi \quad (l, l' = 1 \ldots n). \tag{66}$$

Dann müssen $\Phi^{\mu}\psi$ und $\varphi\psi$ ebenfalls dieser selben Symmetrieforderung genügen, was zutrifft, wenn der Operator $\mathfrak{S}_n$ in (13) und (26) folgendermaßen gewählt wird:

$$\mathfrak{S}_n = \Big(1 - \sum_{l=1}^{n-1} \overset{+}{P}_{nl}\Big)\Big(1 - \sum_{l'=1}^{n-1} \overset{-}{P}_{nl'}\Big). \tag{67}$$

Im *zweiten Falle* wird man zweckmäßig die formale Unterscheidung in „positive" und „negative" Teilchen fallen lassen und statt dessen eine durchgehende Numerierung einführen, etwa gemäß folgender Tabelle[2]):

Alte Nummer	$\overset{1}{+}$	$\overset{1}{-}$	$\overset{2}{+}$	$\overset{2}{-}$	. . .	$\overset{n}{+}$	$\overset{n}{-}$
Neue Nummer	1	2	3	4	. . .	$2n-1$	$2n$

Fordert man nunmehr Antisymmetrie in *sämtlichen L-Partikeln*:

$$P_{ll'}\psi = -\psi \quad (l, l' = 1 \ldots 2n), \tag{68}$$

so lautet der entsprechende Operator $\mathfrak{S}_n$:

$$\mathfrak{S}_n = \frac{1}{2}\Big(1 - \sum_{l=1}^{2n-1} P_{2n,l}\Big)\Big(1 - \sum_{l'=1}^{2n-2} P_{2n-1,l'}\Big), \tag{69}$$

oder auch:

$$\mathfrak{S}_n = 1 - \sum_{l=1}^{2n-2} P_{2n,l} - \sum_{l=1}^{2n-2} P_{2n-1,l} + \frac{1}{2}\sum_{l=1}^{2n-2}\sum_{\substack{l'=1 \\ l' \neq l}}^{2n-2}{}' P_{2n,l}\,P_{2n-1,l'} \tag{70}$$

Die letztere Darstellung (70) beruht darauf, daß die in § 2 definierten Paarmatrizen η und ζ^{μ} in den Spinindizes der beiden Partner antisymmetrisch sind:

$$\eta_{\varrho_1\varrho_2} = -\eta_{\varrho_2\varrho_1}, \quad \zeta^{\mu}_{\varrho_1\varrho_2} = -\zeta^{\mu}_{\varrho_2\varrho_1}.$$

[vgl. die Tabelle auf S. 339 und Gleichung (7)], während die Funktionen U, V nach (22) und (24) bzw. (34) in den Orts- und Zeitkoordinaten der Paarpartner symmetrisch sind [wenn $g_B(z) = g_B(-z)$].

[1]) $\overset{+}{P}_{ll'}$ bedeutet: Vertauschung der Variablen der positiven L-Partikeln mit den Nummern l, l'; $\overset{-}{P}_{ll'}$ analog. Es ist zu beachten, daß in unserem mehrzeitigen Formalismus auch die Zeitkoordinaten mitzuvertauschen sind. — [2]) Hier ist die Anzahl der L-Partikeln nach wie vor als gerade ($2n$) angenommen. Anderenfalls braucht man im folgenden nur $2n$ durch die betreffende ungerade Zahl zu ersetzen.

Die Einführung des Symmetrisierungsoperators (67) oder (69), (70) an Stelle von (15) bedingt zwar einige Änderungen der obigen Rechnungen, ohne jedoch das Ergebnis wesentlich zu modifizieren. So erhält man bei der Ableitung der Vertauschungsrelationen (§ 5) — beim Übergang von (28) zu (29) — gewisse zusätzliche Terme, die aber im Limes $B = \infty$, $q = 0$ wieder verschwinden. Ferner wird bei der Aufstellung der Bedingungen für die Selbstadjungiertheit der Potentiale (§ 6) — bei der Diskussion der Gleichung (49) — die Abzählung der auszuführenden Permutationen eine andere; man sieht leicht, daß in (50) und (51) nur n durch n^2 bzw. durch $\binom{2n}{2} = n(2n-1)$ ersetzt werden muß.

Will man die Vorzüge der verschiedenen Symmetrieforderungen gegeneinander abwägen, so scheint uns unsere ursprüngliche, geringste Forderung (14), zusammen mit dem Ansatz (15), dem ganzen Formalismus am ehesten angemessen zu sein. Zwar büßen dadurch die einzelnen Partner eines Paares etwas von ihrer korpuskularen Individualität ein, während die Anwendung des Pauli-Prinzips [gemäß (66) oder (68)] die Analogie zwischen den L-Partikeln und den bekannten spinbegabten Korpuskeln (Elektronen) zweifellos stärker betonen würde. Doch ist diese Analogie ja auch in anderer Hinsicht recht lückenhaft, namentlich was die Rolle der Zeitkoordinaten der L- und M-Partikeln bei der Berechnung der Erwartungswerte (43) anlangt. Wir haben deshalb vorgezogen, in der obigen Darstellung (§ 3 bis 7) die beiden Teilchenarten nur soweit analog zu behandeln, als dies im Sinne des de Broglieschen Programms unbedingt erforderlich scheint.

Zusammenhang zwischen Polarisationsrichtung und Selektivität beim äußeren lichtelektrischen Effekt einiger Metalle.

Von **Franz Hlučka** in Brünn.

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Oktober 1934.)

In dieser Arbeit wird der Nachweis erbracht, daß die selektiven Maxima beim äußeren lichtelektrischen Effekt von allen untersuchten Metallen nicht allein durch die *Normal*komponente des Lichtvektors bezüglich der Kathodenoberfläche bedingt sind (wie bisher entsprechend den Beobachtungen bei den Alkalien angenommen wurde), sondern auch durch die *Parallel*komponente, so zwar, daß die beiden je einer Komponente entsprechenden Maxima etwas gegeneinander verschoben erscheinen. Das Ausbleiben dieses Effektes für die Parallelkomponente des Lichtvektors bei den Alkalien wird auf die dort beobachtete Abhängigkeit der optischen Daten von der Polarisationsrichtung zurückgeführt.

Die seit Jahren bekannte Tatsache, daß der äußere lichtelektrische Strom an Alkalimetallen und Erdalkalien als Funktion der Wellenlänge eine selektive Ausprägung aufweist, schien noch in jüngster Zeit eine unter den Metallen isolierte Erscheinung zu sein. Selektivitäten an anderen Metallen waren nicht einwandfrei erwiesen[1]). Ferner erkannte man, daß das Auftreten dieses Effektes bei den Alkalien sowie Ba und Sr an das Vorhandensein einer *Normal*komponente des Lichtvektors (bezüglich der Kathode) gebunden sei, während die Parallelkomponente keine Spur dieser Wirkung erkennen läßt. Demgegenüber wurde eine Wirkung auch der Parallelkomponente beim Ca[2]) und in jüngster Zeit bei Kathoden mit „Zwischenschicht"[3]) beobachtet.

Zur weiteren Klärung dieser Zusammenhänge habe ich in einer Reihe von Arbeiten das selektive Verhalten von Metallen[4]) und Nichtmetallen [Anilinfarbstoffen[5])] im Sichtbaren und im Ultraviolett zunächst im gewöhnlichen monochromatischen Licht untersucht. Es ergaben sich in allen Fällen selektive Maxima, und ich konnte die bemerkenswerte Feststellung machen, daß *jede Selektivität mit einer optischen Eigenschwingung die gleiche spektrale Lage hat*, also offenbar durch das Auftreten derselben bedingt ist. Auch bezüglich der Alkalien läßt sich dieser Zusammenhang nachweisen,

---

[1]) Z. B. von verschiedenen Autoren beobachtete Maxima bei Mg, Al, Au, Cu. — [2]) R. W. Pohl u. P. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 111, 1913. — [3]) W. Kluge, Phys. ZS. **34**, 115, 1933. — [4]) F. Hlučka, ZS. f. Phys. **81**, 76, 1933. — [5]) F. Hlučka, ebenda, S. 66, 521.

mit Bezug auf die Versuche von Fleischer und Dember[1]) bzw. von Frehaver[2]), welche die Absorption bzw. die Reflexion gemessen haben. Der erwähnte Zusammenhang darf somit als allgemeingültig angesehen werden.

Neben dieser ganz neuen Feststellung blieb nun noch die Frage zu klären, welchen Anteil die Normal- bzw. die Parallelkomponente des Lichtvektors an dem Zustandekommen der lichtelektrischen Selektivität hat. Bei meinen obengenannten Versuchen wurde der Spalt des Monochromators mittels einer Quarzlinsenkombination auf die Kathode abgebildet, wobei der Öffnungswinkel des abbildenden Lichtkegels etwa 15° betrug. Es kam

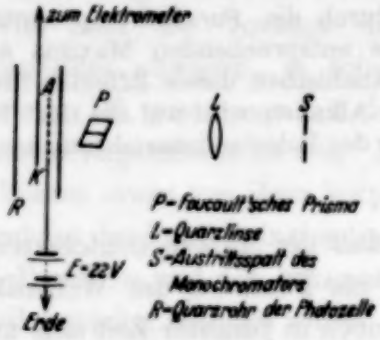


Fig. 1.

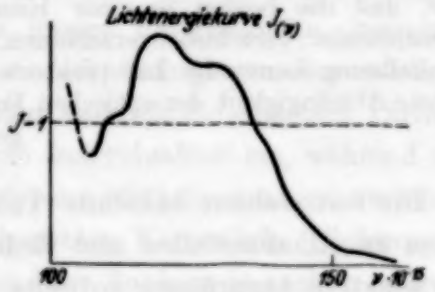


Fig. 2.

also neben der Parallelkomponente auch die Normalkomponente zur Geltung. Um den Einfluß beider getrennt zu beobachten, habe ich diese Versuche an Metallen nunmehr mit *polarisiertem* Licht wiederholt, nachdem es gelungen war, die ursprünglichen Schwierigkeiten, die sich aus der Kleinheit der beobachteten Ausschläge ergaben, zu beseitigen. Es gelang sogar, den Verlauf des lichtelektrischen Stromes bis zur Grenze der Luftdurchlässigkeit des ultravioletten Lichtes zu messen. Die Meßanordnung war die schon früher beschriebene[3]) [Lausches Entladungsrohr, Monochromator $f:4{,}5$, zylindrische Photozelle mit homogenem Feld zwischen Anode und Kathode[4]), Quadrantenelektrometer, rotierende Quecksilberpumpe nach Gaede]. Der Lichtspalt wurde mittels einer Quarzlinse vergrößert auf die Kathode abgebildet, wobei der Öffnungswinkel des abbildenden Lichtkegels etwa 3° betrug, also praktisch paralleles Licht auf die Zelle fiel. Als Polarisator war der Zelle ein Foucaultsches Prisma vorgeschaltet (Fig. 1).

[1]) R. Fleischer u. H. Dember, ZS. f. techn. Phys. **7**, 133, 1926. — [2]) M. K. Frehaver, Phys. Rev. **15**, 110, 1920. — [3]) Siehe Anm. 4, S. 68. — [4]) Zwecks Erzielung des homogenen Feldes, das sich für die Ausprägung des selektiven Charakters als günstig erwies, wurde statt der früher benutzten Rahmenanode aus Pb eine Zickzackanode aus dünnem Messingdraht verwendet und der entstehende Lichtverlust entsprechend korrigiert.

Wie früher[1]) wurde die *Lichtverteilungskurve* (Fig. 2) indirekt mit Bezug auf die lichtelektrische Stromkurve von Silber bestimmt, das in dem beobachteten Bereich von 300 bis 186 mμ keine Eigenschwingung aufweist. Mit ihrer Hilfe wurden die aufgenommenen lichtelektrischen Kurven auf gleiche einfallende Energie umgerechnet. Die Kontinuität des Spektrums des Lauschen Rohres und die beträchtliche Intensität desselben gerade im kurzwelligen Ultraviolett ist ein Vorteil, der (gegenüber der sonst benutzten Quarzlampe) bei diesen Messungen besonders in die Wagschale fällt, da man nur in dem *kontinuierlichen* Spektrum hinreichend viele Meßpunkte erhält, um den Verlauf der Stromkurve genau festzustellen.

Resultate. Als Kathode wurden die schon früher durchgemessenen Metallplatten (Ag, Au, Pt, Ni, Cu, Zn) verwendet, nachdem sie frisch eingeschliffen worden waren. Zur Kontrolle wurden jedesmal wenigstens zwei Messungen mit verschiedenen Platten desselben Metalls vorgenommen und das Mittel gebildet. (Größere Differenzen als 10% wurden von der Mittelbildung ausgeschlossen und die betreffenden Meßreihen eventuell mehrmals wiederholt.) Die beobachteten Bereiche selektiver Ausprägung sind mit den ursprünglich mit nichtpolarisiertem Licht gemessenen in voller Übereinstimmung[2]). Als wichtiges Resultat ergab sich aber die Feststellung, daß jedes selektive Maximum nunmehr in zwei nahe einander gelegene Maxima zerlegt erscheint, von denen das eine der Parallelkomponente, das andere der Normalkomponente des Lichtvektors zugehört. Die Zugehörigkeit zur Normalkomponente wird daran erkannt, daß das betreffende Maximum in der mit senkrecht zur Einfallsebene polarisiertem (d. h. in der Einfallsebene schwingendem) Licht aufgenommenen Stromkurve stark ausgeprägt erscheint, in der mit *in* der Einfallsebene polarisiertem (d. h. senkrecht zu ihr schwingendem) dagegen nur schwach angedeutet ist (die mehr oder weniger starke Andeutung ist dann auf technische Ungenauigkeiten zurückzuführen). Ein Maximum aber, das in der mit *in* der Einfallsebene polarisiertem Licht aufgenommenen Stromkurve stark hervortritt, wird auch in der mit senkrecht zur Einfallsebene polarisiertem Licht aufgenommenen Stromkurve fast ebenso stark zur Geltung kommen, weil hier der Lichtvektor sowohl eine Normal- als auch eine Parallelkomponente (bezüglich der Kathode) aufweist, deren Größe überdies mit dem Einfallswinkel φ variiert. Beide Maxima liegen meist so nahe nebeneinander, daß sie sich teilweise überlagern, sie können aber auch getrennt nebeneinander erscheinen.

---

[1]) Siehe Anm. 4, S. 359. — [2]) l. c. S. 78.

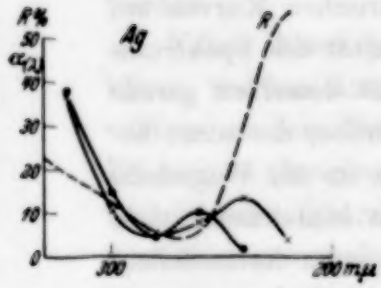


Fig. 3.

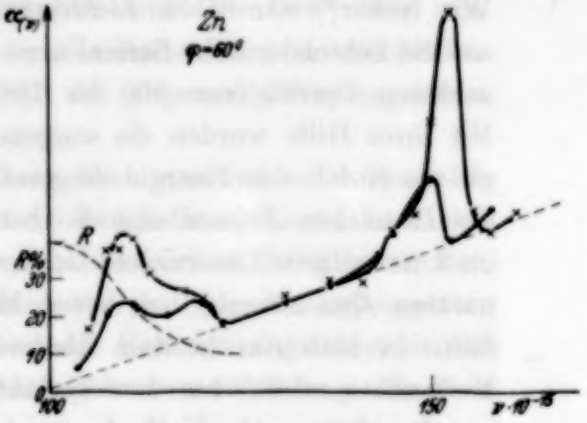


Fig. 4.

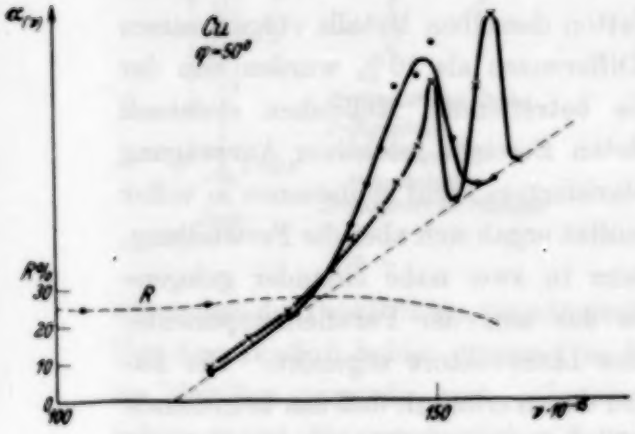


Fig. 5.

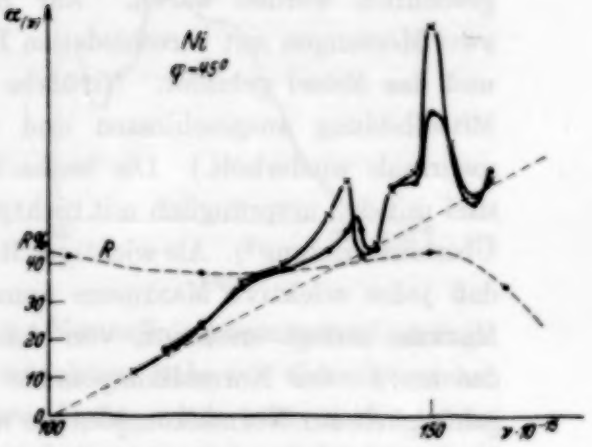


Fig. 6.

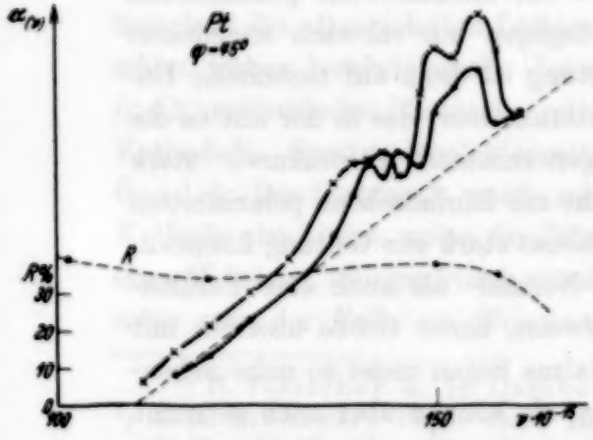


Fig. 7.

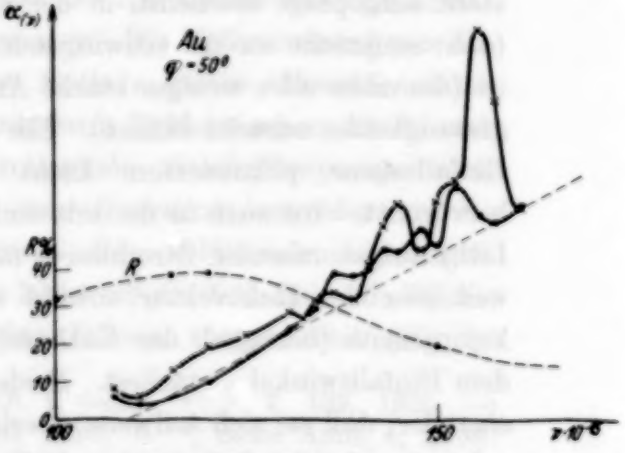


Fig. 8.

In den Fig. 3 bis 8 bedeutet: × gemessen für in der Einfallsebene schwingendes Licht,
• gemessen für senkrecht zur Einfallsebene schwingendes Licht.

Was die spektrale Lage der beobachteten Maxima betrifft, lassen sich dieselben bei den durchgemessenen Metallen (und auch bei den früher gemessenen) in Gruppen ordnen: 1. $\lambda > 300\,\mathrm{m}\mu$ (Ag), 2. $\lambda = 250 - 270$ (Zn, Sn, Al), 3. $\lambda = 230 - 190$ (bei allen hier gemessenen Metallen mit Ausnahme von Ag), 4. für $\lambda < 190$ dürften jedenfalls bei Ag und den Alkalien Maxima auftreten.

Den unter Gruppe 3 fallenden Maxima ist für alle untersuchten Metalle gemeinsam, daß das *kürzer*wellige Maximum der *Normal*komponente des Lichtvektors zugehört.

Bei den untersuchten Metallen wurden folgende Maxima festgestellt (Fig. 3 bis 8):

I. Für die *Normal*komponente:

	Ag	Cu	Zn	Au	Ni	Pt
$\lambda =$	330	190	197 270	193 207	200 215	193 200

II. Für die *Parallel*komponente:

	Ag	Cu	Zn	Au	Ni	Pt
$\lambda =$	320	200	200 250	197 220	205 230	207 213

Von diesen Metallen weisen also Zn, Au, Ni und wahrscheinlich auch Pt zwei Paare Maxima in dem betrachteten Spektralbereich auf, was auf zwei mehr oder weniger nahe gelegene Eigenschwingungen hinweist. Bei Ag liegt offenbar die kürzerwellige Eigenschwingung in dem von Luft bereits absorbierten Ultraviolett (wie man an dem Verlauf der Reflexionskurve erkennt, siehe Fig. 16), bei Cu dürfte die längerwellige Eigenschwingung bis ins sichtbare Bereich gerückt sein.

Daß bei Ni und Pt das der Normalkomponente zugehörige Maximum auch in der Stromkurve der Parallelkomponente merklich hervortritt, ist auf Unebenheit der Oberfläche zurückzuführen, da hier dünne Bleche verwendet wurden, die sich nicht als Spiegel einschleifen ließen.

In den Figuren sind die Reflexionskurven eingezeichnet, die lichtelektrischen Stromkurven wurden nach ihnen korrigiert. Größere Schwankungen im Verlauf der Reflexion finden sich jedoch bloß bei Ag, Zn und Au. Wichtig ist hier die Feststellung, daß die Berücksichtigung der Reflexion den selektiven Charakter keineswegs verwischt, sondern in allen Fällen *verstärkt*. Die Lage der Eigenschwingungen ist durch die Lage der Reflexionsmaxima charakterisiert, genauer durch den Verlauf der optischen Konstanten, der in der früheren Arbeit angegeben wurde (l. c.). Überdies

gibt die Zusammenstellung der Reflexionskurven in Fig. 16 ein anschauliches Bild dieser Verhältnisse[1]).

Außer den Stromkurven als Funktion der Frequenz wurde noch die Stromstärke als Funktion des *Einfallswinkels* des Lichtes für beide Polarisationsrichtungen aufgenommen, und zwar für verschiedene Wellenlängen bei Zn und Cu. Für diese Funktionen finden sich bei Drude[2]) Formeln abgeleitet, welche die absorbierte Lichtenergie als Funktion des Einfallswinkels angeben:

a) für das zur Einfallsebene *senkrecht* schwingende Licht

$$J_\perp = J_e \frac{4n\cos\varphi}{n^2(1+k^2)+2n\cos\varphi+\cos^2\varphi},$$

b) für das *in* der Einfallsebene schwingende Licht

$$J_\parallel = J_e \frac{4n\cos\varphi}{n^2(1+k^2)\cos^2\varphi+2n\cos\varphi+1}.$$

Je nach der Größe des Brechungsexponenten n und des Absorptionskoeffizienten k hat die eine oder die andere der Kurven ein Maximum, und zwar normalerweise $J_\parallel$, bei sehr kleinem n aber $J_\perp$.

Tritt nun bei der betreffenden Wellenlänge Selektivität auf, so zeigt sich (unabhängig von dem vorerwähnten Maximum) in der der Funktion $J_\parallel$ entsprechenden lichtelektrischen Stromkurve $\alpha_{(\nu)}$ ein starkes Maximum, weil dann der lichtelektrische Strom stärker anwächst als der Proportionalität mit dem absorbierten Licht entsprechen würde. Diese Kontrollmessungen ergaben in allen Fällen ein mit dem Verlauf der $\alpha_{(\nu)}$-Funktion übereinstimmendes Resultat. Diese Kurven wurden gemessen und berechnet bei Zn für die Wellenlängen 280, 254, 238, 230 mμ (Fig. 9 bis 12), bei Cu für $\lambda = 220$, 203, 193 mμ (Fig. 13 bis 15). Die für die Berechnung benutzten optischen Konstanten sind in folgender Tabelle zusammengestellt (sie wurden zum Teil, soweit Meßergebnisse nicht vorliegen, schätzungsweise extrapoliert)[3]):

[4])

	λ	280	254	238	230
Zn	n	0,45	0,55	0,67	0,73
	k	2,80	1,11	1,00	1,40

[5])

	λ	220	203	193
Cu	n	1,20	0,90	1,00
	k	1,08	1,12	1,00

[1]) Zusammengestellt nach Messungen von W. Meier, Ann. d. Phys. **31**, 1017, 1910; R. S. Minor, ebenda **10**, 581, 1903; P. R. Gleason, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 551, 1929. — [2]) W. Drude, Wied. Ann. **35**, 523, 1888. — — [3]) Fr. Gross (ZS. f. Phys. **31**, 637, 1925) hat bereits für Au und Cu derartige Messungen durchgeführt und daraus auf selektiven Effekt beider Metalle im kurzwelligen Ultraviolett geschlossen. Für die Alkalimetalle und deren Legierungen sind diese Kurven von verschiedenen Autoren aufgenommen worden (zuerst J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **61**, 445, 1897). — [4]) Extrapoliert nach den Messungen von W. Meyer, Ann. d. Phys. **31**, 1017, 1910. — [5]) Ebenso nach R. S. Minor, Ann. d. Phys. **10**, 581, 1903.

Wie aus den Fig. 9 bis 15 zu ersehen, geben die Beobachtungen den berechneten Kurvenverlauf so gut wieder, als man dies bei der Ungenauigkeit der optischen Konstanten überhaupt erwarten kann. Die maximalen Überhöhungen treten nur für jene Wellenlängen auf, bei welchen in den Stromkurven selektiver Charakter festgestellt wurde. Bemerkenswert

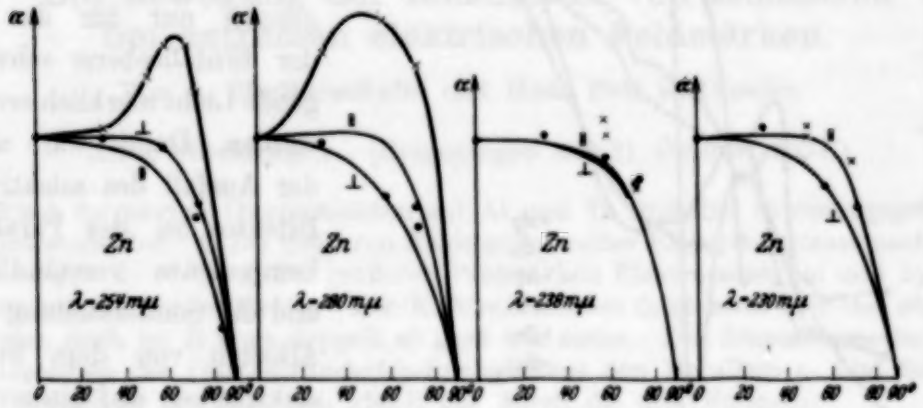


Fig. 9. Fig. 10. Fig. 11. Fig. 12.

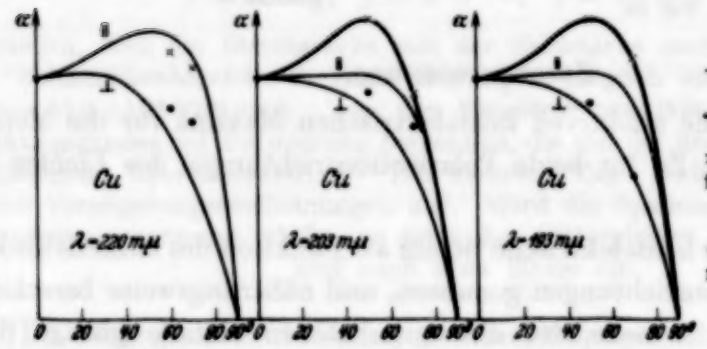


Fig. 13. Fig. 14. Fig. 15.

—— berechnet,

—— gemessen,

× gemessen für in der Einfallsebene schwingendes Licht,

● gemessen für senkrecht zur Einfallsebene schwingendes Licht.

sind insbesondere die zu erwartenden Abweichungen von den mit zuverlässigen optischen Konstanten berechneten Kurven in Fig. 9, 10.

Es bleibt nunmehr noch die Frage zu beantworten, ob die Alkalien gegenüber den anderen Metallen hinsichtlich ihrer lichtelektrischen Selektivität eine Sonderstellung einnehmen oder nicht. Bereits in meiner früheren Arbeit habe ich darauf hingewiesen, daß auch bei den Alkalien die Selektivitäten am Orte optischer Eigenschwingungen liegen. Ein Unterschied scheint nun noch hinsichtlich der Wirkung der *Parallel*komponente des Lichtes zu bestehen, da dieser (im Unterschied von den hier untersuchten Metallen) gar keine Selektivität in den Stromkurven zukommt. Dieser Unterschied erweist sich aber nur als ein scheinbarer. Nach Untersuchungen

von Frehaver[1]) treten nämlich die den lichtelektrischen Maxima bei K und Na entsprechenden Reflexionsmaxima nur für die *Normal*komponente des Lichtes auf, woraus man schließen kann, daß auch die entsprechenden Eigenschwingungen nur für das *in* der Einfallsebene schwingende Licht merklich erregt werden. Damit wäre aber der Ausfall des selektiven Effektes bei der Parallelkomponente verständlich, und die Sonderstellung der Alkalien von dem lichtelektrischen auf einen optischen Unterschied zurückgeführt.

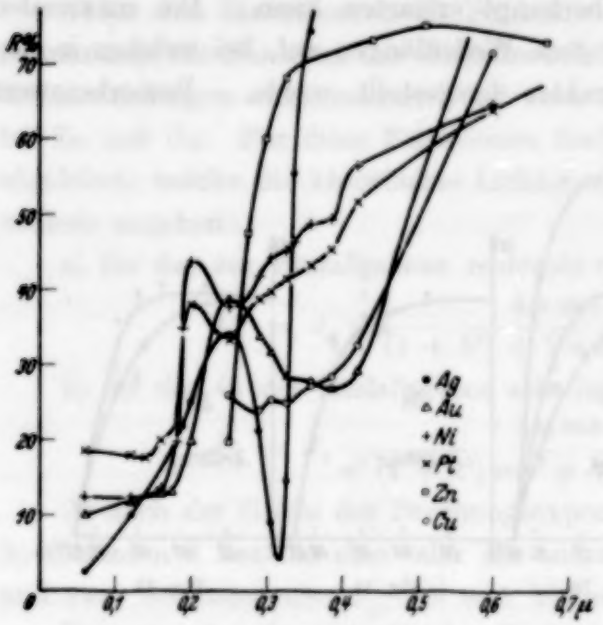


Fig. 16.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die selektiven lichtelektrischen Maxima für die Metalle Ag, Au, Pt, Ni, Cu, Zn für beide Polarisationsrichtungen des Lichtes bestimmt.

2. Es wurde der lichtelektrische Strom als Funktion des Einfallswinkels für beide Polarisationsrichtungen gemessen, und näherungsweise berechnet.

3. Es konnte der neue, für alle untersuchten Metalle gültige Satz aufgestellt werden, daß *jeder optischen Eigenschwingung zwei nahe einander gelegene lichtelektrische Maxima entsprechen, deren je eines der Parallel- bzw. der Normalkomponente des Lichtvektors zugehört.*

Ich danke dem Institutsvorstand Prof. Dr. E. Lohr für die bereitwillige Unterstützung und sein reges Interesse an meinen Arbeiten. Der benutzte Monochromator ist von Prof. Dr. Cl. Schaefer (Universität Breslau) leihweise zur Verfügung gestellt worden, dem ich hierfür wie schon anläßlich früherer Arbeiten zu Dank verpflichtet bin.

Brünn, Physikalisches Institut der Deutschen Techn. Hochschule, Oktober 1934.

[1]) Siehe Anm. 2, S. 360.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik
der Technischen Hochschule Dresden.)

Die Bewegung der Ionengitter von Isolatoren bei extremen elektrischen Feldstärken.

Von **A. Güntherschulze** und **Hans Betz** in Dresden.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Oktober 1934.)

In frisch formierten Oxydschichten auf Al und Ta sind drei Strömungsgebiete zu unterscheiden. 1. Bei kleineren Feldstärken reiner Elektronenstrom nach der Formel $j = a \cdot e^{B\mathfrak{E}}$. 2. Bei größeren Feldstärken Elektronenstrom und Ionenstrom vergleichbarer Größe. Der Elektronenstrom folgt auch hier der obigen Formel, doch ist B etwa doppelt so groß wie zuvor. Der Ionenstrom, der das Kennzeichen des Durcheinanderhindurchgleitens von Metallionen- und Sauerstoffionengitter ist, läßt sich gleich gut durch die drei Formeln:

$$j = a \cdot e^{B\mathfrak{E}}, \quad j = a \cdot e^{-\frac{B}{\mathfrak{E}}}, \quad j = a \cdot \mathfrak{E}^2 e^{-\frac{B}{\mathfrak{E}}}$$

darstellen, weil die Stromstärke mit der Feldstärke enorm zunimmt, so daß das Feldstärkenbereich, in dem Messungen möglich sind, ziemlich eng ist ($9{,}5 - 11{,}1 \cdot 10^6$ Volt/cm). Aus den Einzelströmen läßt sich die Kurve des Wirkungsgrades der Formierung berechnen, die mit der unmittelbar gemessenen befriedigend übereinstimmt. — Bei mehrere Tage gealterten Oxydschichten treten Verzögerungserscheinungen auf. Wird die Spannung plötzlich über die Formierungsspannung erhöht, so setzt das Gittergleiten nicht sofort, sondern erst nach etwa 20 sec ein.

Die vorliegende Untersuchung ist die unmittelbare Fortsetzung unserer Veröffentlichung über die Elektronenströmung in Isolatoren bei extremen Feldstärken[1]). Die Feldstärken wurden über die dieser ersten Untersuchung hinaus so weit gesteigert, daß die beiden Gitter, das Metallionengitter und das Sauerstoffionengitter durcheinander hindurchgleiten, so daß die Oxydschicht wächst. Der Hauptgegenstand der Untersuchung ist der Zusammenhang zwischen Gittergleitgeschwindigkeit und elektrischer Feldstärke.

Die Untersuchungsmethode war folgende: Eine Anode genau bekannter und begrenzter Oberfläche, bei Al hochglanzgewalztes, sehr reines Blech, bei Ta hochglanzpolierter Stab von 4 mm Durchmesser, wurde mit konstant gehaltener Stromdichte eingeschaltet und die Formierungsgeschwindigkeit, das ist die Geschwindigkeit des Spannungsanstiegs in Volt pro Minute, be-

[1]) A. Güntherschulze u. Hans Betz, ZS. f. Phys. **91**, 70, 1934.

stimmt. Im Augenblick des Erreichens einer genau bestimmten Spannung wurde der Strom plötzlich unterbrochen, die Zelle auf eine Kapazitätsmeßbrücke umgeschaltet und die elektrostatische Kapazität der gebildeten Schicht in bekannter Weise gemessen.

Dann wurde aus der Kapazität und der Oberfläche die Schichtdicke ($\varepsilon = 7{,}45$ bei Al und $\varepsilon = 11{,}6$ bei Ta), aus der Schichtdicke und der Spannung beim Ausschalten die Feldstärke beim Ausschalten, aus der Schichtdicke und der Formierungsgeschwindigkeit der Wirkungsgrad der Formierung, d. h. die Aufteilung der Gesamtstromdichte in Ionenstromdichte und Elektronenstromdichte berechnet, so daß beide über der Feldstärke aufgetragen werden konnten.

Diese Versuche wurden in einem möglichst weiten Stromdichtenbereich durchgeführt und häufig wiederholt, so daß eine große Reihe Einzelwerte zur Mittelung zur Verfügung stand. Die Versuche ergaben im allgemeinen, daß die beiden Stromdichten so außerordentlich schnell mit der Feldstärke zunahmen, daß eine äußerst sorgfältige Bestimmung dieser Feldstärke nötig war, wenn einigermaßen sichere Kurven erhalten werden sollten. Hiernach unterscheiden sich diese Versuche von den früheren außer durch die höhere Feldstärke noch grundlegend dadurch, daß früher die Strömung in den Schichten untersucht wurde, nachdem sie tagelang an Spannung gelegen hatten, während jetzt die Messungen nach einer Formierungsdauer ausgeführt wurden, die von 10 Sekunden bis zu einigen Minuten ging.

A. Versuche mit Al.

Bei Al hielt sich die Streuung der Einzelwerte in erträglichen Grenzen.

I. Gebiet kleinerer Feldstärken mit ganz überwiegender Elektronenströmung.

Während in der ersten Arbeit gezeigt worden war, daß nach genügend langer Formierung bei Al die Elektronenstromdichte unterhalb von 12 Volt nach einer e-Funktion, oberhalb nach einer klaren Potenzfunktion ansteigt, ergab sich hier stets eine e-Funktion, und zwar lagen die Werte nur bei der Formel (1) $j_- = a\, e^{B\mathfrak{E}}$ auf einer Geraden, während sowohl die Funktion

$$j_- = a\, e^{-\frac{B}{\mathfrak{E}}}$$

als auch die Funktion:

$$j_- = a\, \mathfrak{E}^2\, e^{-\frac{B}{\mathfrak{E}}}$$

zu gleichmäßig gekrümmten Kurven führten.

Die Tabelle 1 enthält die Ergebnisse einer größeren Anzahl gemittelter Messungen für eine Schichtdicke von $\delta = 100\,\mathrm{m}\mu$, was bei einer Stromdichte von $2\,\mathrm{mA/cm^2}$ einer Formierung bis etwa 100 Volt entspricht.

Tabelle 1.

ϑ	B	$1/a$	Gültigkeitsbereich der Formel	
			$\mathfrak{E}$ MVolt/cm	j $\mu\mathrm{A/cm^2}$
8,2° C	$0{,}717 \cdot 10^{-6}$	11,54	3,5—10	1—100
10,0	0,725	31,40	3,5—10	1—100
20,0	0,723	7,95	3 — 9,5	1—100
24,0	0,680	8,70	3 — 9,5	1—100
Mittel:	$0{,}711 \cdot 10^{-6}$			

Die Tabelle zeigt, daß B in den allerdings ziemlich engen Grenzen von 8,2 bis 24° C nicht merklich von der Temperatur abhängig ist, während a unregelmäßig schwankt.

Fig. 1 gibt unterhalb des Knickes eine derartige Kurve des Elektronenstromes.

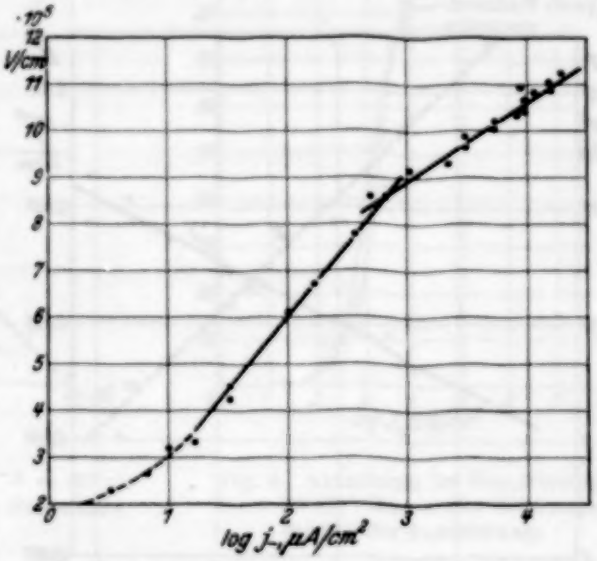


Fig. 1. Aluminium in Boraxlösung. $\vartheta = 20°$ C. Abhängigkeit des Elektronenstromes von der Feldstärke bei einer Schichtdicke von etwa 100 mμ.

Wie erwähnt, tritt der Ionenstrom in diesem ganzen Bereich noch völlig hinter den Elektronenstrom zurück. Er beträgt weniger als 1% davon. Versuche bei anderen Schichtdicken ergaben die gleichen B-Werte.

II. Gebiet größter Feldstärken mit Elektronen- und Ionenleitung gleicher Größenordnung.

a) Die Elektronenleitung. Bei einer Feldstärke von 9,5 bis 10 MVolt/cm hat die Kurve der Elektronenstromdichte einen plötzlichen Knick, oberhalb dessen die Stromdichte mit der Feldstärke beträchtlich schneller, aber wiederum durchaus geradlinig ansteigt.

Es gilt jetzt die Gleichung $j_- = a\, e^{B\mathfrak{E}}$

Tabelle 2.

ϑ	B	$1/a$
8,2° C	$1{,}495 \cdot 10^{-6}$	$2{,}07 \cdot 10^{4}$
20,0	1,438	$4{,}96 \cdot 10^{3}$
Mittel:	$1{,}467 \cdot 10^{-6}$	

Der Exponent B ist jetzt also fast doppelt so groß wie zuvor. Dieser Wert gilt von 9,5 bis 10 MVolt/cm und 100 μA/cm² aufwärts, soweit wie sich die Messungen überhaupt durchführen ließen. In Fig. 1 gibt der oberhalb des Knickes liegende Teil der Kurve den Zusammenhang.

b) Ionenleitung (Gittergleiten). Fig. 2 und 3 geben den durch Ionen transportierten Teil des Stromes, also die Ionengittergleitgeschwindigkeit bei 20° C und $\delta = \sim 100$ mμ als Funktion der Feldstärke in dreifacher Darstellung. Danach lassen sich die gemessenen Werte gleich gut durch die folgenden drei Formeln darstellen:

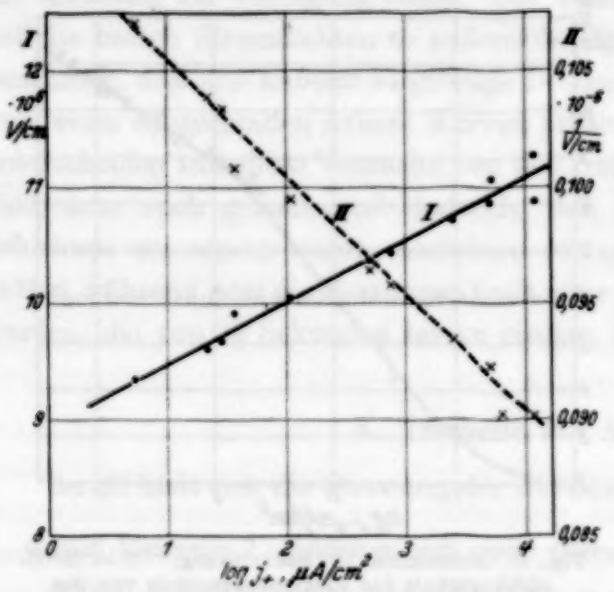


Fig. 2. Aluminium in Boraxlösung. $\vartheta = 20°$ C. Ionenstrom in Abhängigkeit von der Feldstärke.
Kurve I: $j_+ = a \cdot e^{B\mathfrak{E}}$.
„ II: $j_+ = a \cdot e^{-\frac{B}{\mathfrak{E}}}$.

$$j_+ = \frac{e^{4{,}246 \cdot 10^{-6}\mathfrak{E}}}{2{,}753 \cdot 10^{16}}\ \mu\text{A/cm}^2, \quad (2)$$

$$j_+ = 5{,}25 \cdot 10^{21} \cdot e^{-\frac{4{,}537 \cdot 10^{8}}{\mathfrak{E}}}\ \mu\text{A/cm}^2, \quad (3)$$

$$j_+ = 6{,}61 \cdot 10^{6}\, \mathfrak{E}^2 \cdot e^{-\frac{4{,}324 \cdot 10^{8}}{\mathfrak{E}}}\ \mu\text{A/cm}^2. \quad (4)$$

Daß diese drei Darstellungen gleich gut brauchbar sind, liegt daran, daß $\mathfrak{E}$ nur von $9{,}3 \cdot 10^6$ bis $11 \cdot 10^6$ Volt/cm variiert werden konnte, so daß die verschiedenen Krümmungen der Kurven bei der unvermeidlichen Streuung der Versuchsergebnisse noch nicht stören.

Eine größere Änderung von $\mathfrak{E}$ aber war nicht möglich, weil bei Feldstärken unter $9 \cdot 10^6$ Volt/cm der Ionenstrom ein so geringer Bruchteil des Gesamtstromes wird, daß seine Ermittlung zu ungenau wird, während bei

Feldstärken oberhalb von $11 \cdot 10^6$ Volt/cm der Formierungsstrom so groß und damit der Spannungsanstieg so schnell wird, daß es nicht mehr möglich ist, die im Augenblick des Ausschaltens vorhandene Spannung hinreichend genau festzustellen, zumal noch der Spannungsverlust im Elektrolyten als unerwünschtes Korrektionsglied hinzukommt.

III. Einfluß der Temperatur.

Mit der Temperatur steigen Elektronen- und Ionenstrom anscheinend ebenfalls nach einer e-Funktion an. Ihre genaue Ermittlung wurde jedoch wieder aufgegeben, weil der zugängliche Temperaturbereich dazu nicht ausreicht. Bereits bei 40° C beginnen Störungen durch chemischen Angriff

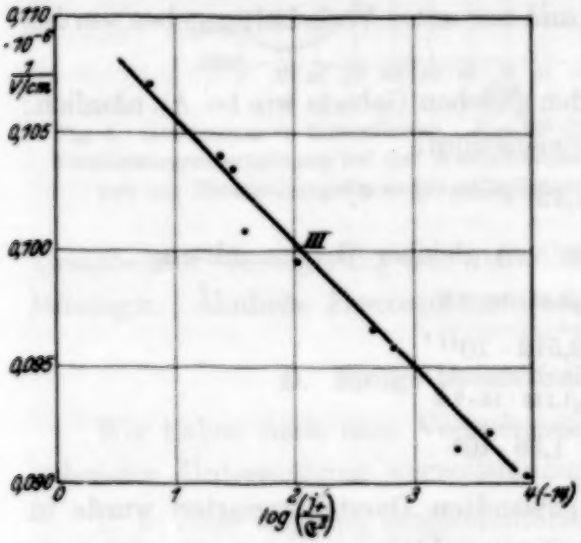


Fig. 3. Aluminium in Boraxlösung. $\vartheta = 20^0$ C. Ionenstrom in Abhängigkeit von der Feldstärke.

Kurve III: $j_+ = a \cdot \mathfrak{E}^2 \, e^{-\frac{B}{\mathfrak{E}}}$.

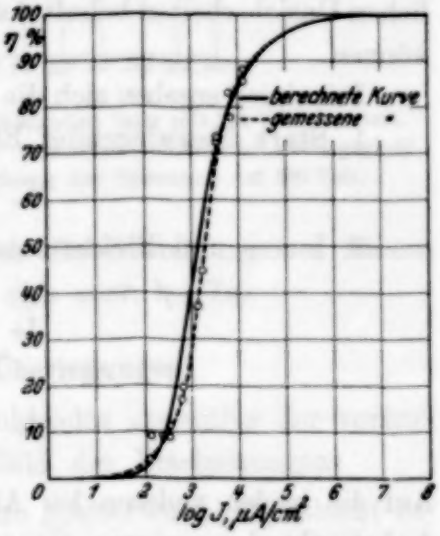


Fig. 4. Aluminium in Boraxlösung. $\vartheta = 20^0$ C. Kurve des Wirkungsgrades der Formierung.

des Al, die zwar noch ziemlich geringfügig sind, aber bei der hier nötigen großen Genauigkeit der Kapazitätsmessung den Versuchen eine Grenze setzen.

IV. Die Wirkungsgrad-Kurve.

Wie erwähnt, ist der Wirkungsgrad der Formierung definiert durch

$$\eta = \frac{j_+}{j_+ + j_-}.$$

Hiernach läßt sich η mit Hilfe etwa der beiden Formeln (1) und (2) als Funktion von $\mathfrak{E}$ oder von $j = j_+ + j_-$ berechnen. Tabelle 8 enthält das

Ergebnis dieser Rechnungen. Fig. 4 zeigt, wieweit die berechnete und die gemessene η-Kurve miteinander übereinstimmen.

Zu den Messungen ist zu bemerken, daß η infolge der geringfügigen unvermeidlichen Verunreinigungen des Al besonders bei sehr kleinen Stromdichten nicht unbedeutend streut. Die in Fig. 4 eingetragenen Werte sind Mittelwerte aus mehreren Meßreihen.

B. Tantal.

Aus Gründen, die herauszufinden bisher nicht gelang, ist die Streuung der Meßpunkte bei Tantal viel größer als bei Al, so daß die im folgenden mitgeteilten Zahlen trotz starker Häufung der Einzelmessungen mit beträchtlichen Unsicherheiten behaftet sind und nur unter Vorbehalt gegeben werden können.

Prinzipiell ergeben sich die beiden gleichen Gebiete wie bei Al, nämlich:

1. Stark überwiegender Elektronenstrom:

$$j_- = 7{,}42 \cdot e^{0{,}288 \cdot 10^{-6}\,\mathfrak{E}}.$$

2. Ionen- und Elektronenstrom von gleicher Größenordnung:

$$j_+ = \frac{e^{2{,}20 \cdot 10^{-6}\,\mathfrak{E}}}{2{,}512 \cdot 10^{11}},$$

$$j_- = \frac{e^{1{,}123 \cdot 10^{-6}\,\mathfrak{E}}}{1{,}38 \cdot 10^{4}}.$$

Auf die beiden anderen bei Al angewandten Darstellungsarten wurde in Anbetracht der geringen Genauigkeit verzichtet.

C. Verzögerungserscheinungen bei älteren Gittern.

Ein Al-Blech von 167 cm^2 lag 160 Stunden lang an 220 Volt, so daß es sich nahezu auf seinen zu dieser Spannung gehörenden Endzustand formiert hatte. Wurde dann die Spannung plötzlich auf 300 Volt, also recht beträchtlich über die Formierungsspannung erhöht, so stieg der Strom zugleich entsprechend dem für reinen Elektronenstrom geltenden Gesetz von 690 μA bei 220 Volt auf 5200 μA bei 300 Volt an. Den weiteren Stromverlauf zeigt Fig. 5. Der Strom sinkt die ersten 10 sec auf ein Minimum, beginnt dann wieder zu steigen. Erst 20 sec nach dem Einschalten der erhöhten Spannung setzt ein deutlicher Ionenstrom neben dem Elektronenstrom ein. Der Gesamtstrom steigt bis auf reichlich den doppelten Wert, wo er konstant wird. Das Gitter kommt also bei Vergrößerung der Feldstärke nicht sofort ins Gleiten, sondern erst nach längerer Zeit. Bei frisch formierten Schichten fehlt diese

Verzögerungserscheinung völlig. Mit zunehmender Formierungsdauer wird sie immer größer.

Sie erschwert eine klare Erfassung der Gittergleiterscheinungen an gealterten Schichten so sehr, daß darauf vorläufig verzichtet wurde. Die

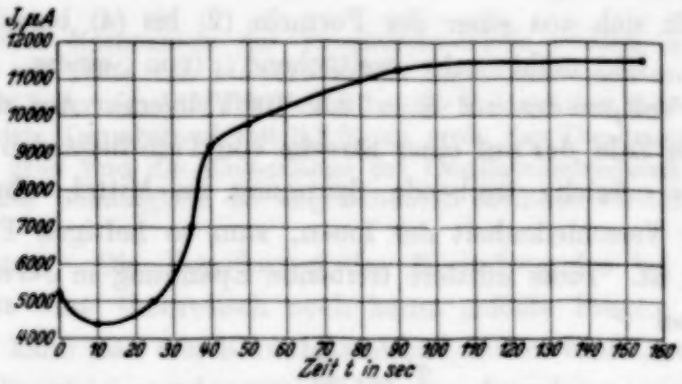


Fig. 5. Aluminium in Boraxlösung. $\vartheta = 20^0$ C. 160 Stunden lang mit 220 Volt formiert. Verzögerungserscheinung bei der Weiterformierung. Gesamtstromstärke in Abhängigkeit von der Einschaltungsdauer bei plötzlicher Erhöhung der Spannung auf 300 Volt.

Ursache der Verzögerung ist wahrscheinlich die Ausbildung von Raumladungen. Ähnliche Erscheinungen zeigen sich auch bei Ta.

D. Einige theoretische Überlegungen.

Wir haben nach dem Vorstehenden folgendes gegenüber der vorhergehenden Untersuchung vervollständigte Bild der Erscheinungen:

1. In einer tagelang eingeschalteten, also gealterten Al_2O_3-Schicht bestimmen Raumladungen den Elektronenstrom unterhalb der Formierungsspannung. Der Elektronenstrom steigt nach einer Potenzfunktion mit der Feldstärke (vorhergehende Veröffentlichung).

2. In einer frisch formierten Schicht sind keine den Elektronenstrom bestimmenden Raumladungen. Auch der reine Elektronenstrom bei geringeren Feldstärken folgt bereits einer e-Funktion, ein Zeichen, daß entweder die Ablösung der Elektronen an der Kathode, dem Elektrolyten, oder die Elektronenvermehrung durch Stoßionisation, die ebenfalls nach einer e-Funktion mit der Feldstärke steigt, die Erscheinungen beherrscht. Der Umstand, daß die Gesetzmäßigkeit von der Form $j = e^{B\mathfrak{E}}$ und nicht von der Form $j = e^{-\frac{B}{\mathfrak{E}}}$ ist, würde für die zweite Möglichkeit sprechen.

3. Hinsichtlich des Gittergleitens bei sehr hohen Feldstärken wird auf die Ausführungen auf S. 94 der vorhergehenden Veröffentlichung verwiesen. Ihnen ist nichts hinzuzufügen.

Nur auf folgende sehr summarische, aber als erste Näherung doch vielleicht brauchbare Überlegung sei noch hingewiesen. Bei einer Ionenstromstärke von 1 bis 10 A/cm² ist die Ionenbewegung bereits so kräftig, daß, wenn sie in allen Richtungen in der gleichen Weise erfolgen würde, das Oxyd als flüssig anzusprechen wäre. Die zu dieser Stromstärke gehörende Feldstärke läßt sich aus einer der Formeln (2) bis (4) berechnen. Die Extrapolation ist nicht sehr weitgehend (von einem gemessenen $\mathfrak{E} = 11{,}2 \cdot 10^6$ Volt/cm bis auf $\mathfrak{E} = 13{,}4 \cdot 10^6$ Volt/cm). Aus dieser Feldstärke und der Zahl der auf einer Strecke von 1 cm liegenden Ionen läßt sich berechnen, welche treibende Spannung im Mittel, ohne Berücksichtigung der Verschiedenheit der Ionen, zum so heftigen Platzwechsel pro Ion nötig ist. Diese mittlere treibende Spannung in e-Volt läßt sich mit der Formel

$$T = \frac{u}{7730}$$

in Temperatur umrechnen. Die so errechnete Temperatur muß in erster Näherung in der Gegend der Schmelztemperatur des Oxydes liegen.

Nach diesem Verfahren errechnen sich mit einem mittleren Ionenmittelpunktabstand von $2{,}05 \cdot 10^{-8}$ cm folgende Temperaturen:

Tabelle 3.

	Formel (2)	Formel (3)	Formel (4)
$\mathfrak{E} \cdot 10^6$	13,40	13,34	12,21
ϑ (1 Amp.) . .	2084° abs.	1930° abs.	1980° abs.
ϑ (10 „) . .	2124° „	2014° „	2115° „

Der Schmelzpunkt des Al_2O_3 liegt nach Landolt-Börnstein zwischen 2288 und 2323° abs. Bei Ta_2O_5 ergibt sich auf diese Weise ein viel zu hoher Schmelzpunkt. Es wurde bereits erwähnt, daß die Versuche bei Tantal durch unerklärliche Streuung der Werte recht unbefriedigend sind. Außerdem kann diese Rechnung natürlich nur eine rohe Näherung sein.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für Überlassung einer Anzahl für die Versuche notwendiger Präzisionsinstrumente zu großem Dank verpflichtet.

Berechnung der Konstanten des HCl-Moleküls.

Von **Paul Gombás** und **Th. Neugebauer** in Budapest.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Oktober 1934.)

Die wichtigsten Konstanten des Salzsäuremoleküls werden, ausgehend vom Ionenmodell mit Hilfe von Hartreeschen Eigenfunktionen und mit Berücksichtigung der Inhomogenität des Feldes bei der Polarisation, berechnet. Daraus erhält man den Kernabstand mit 3,8% zu groß, das Dipolmoment mit 19% ebenfalls zu groß und die Wellenlänge der Oszillationsfrequenz mit 3,9% zu klein. Die Genauigkeit der angewendeten Methode wird besprochen.

Einleitung. Die Berechnung des Kernabstandes bei zweiatomigen Molekeln ist eine theoretisch noch kaum gelöste Frage. Im Falle der H_2-Molekel kann man den Kernabstand und andere Konstanten, ausgehend von der Wellengleichung der zwei Elektronen, berechnen, wie das besonders E. Hylleraas[1]) gezeigt hat. Auf kompliziertere Moleküle ist diese Methode aber wegen mathematischer Schwierigkeiten nicht anwendbar. Etwas günstiger sind die Verhältnisse bei polaren und angenähert polaren Molekeln, bei denen man von Ionen ausgehen kann, die eine abgeschlossene Elektronenschale besitzen, dadurch entstehen große Vereinfachungen. Doch wäre auch dieser Fall, in dem beide Ionen eine kugelsymmetrische Elektronenwolke besitzen, theoretisch schwer zu behandeln, weil diese zwei Wolken aufeinander van der Waalssche Kräfte ausüben, sich außerdem infolge der Ionenladung gegenseitig polarisieren. Diese Kräfte sind wegen des Überdeckens der zwei Elektronenwolken und des Eindringens des Kerns von einem Ion in die Wolke des anderen nur mit großer Ungewißheit berechenbar. Ein viel einfacherer Fall liegt bei den Halogenwasserstoffen vor. Bei diesen gibt es, wenn wir wieder von dem Ionenmodell ausgehen, keine van der Waalsschen Kräfte, und außerdem ist auch die Abschwächung der Polarisation infolge des Eindringens des punktförmigen Protons in die Elektronenwolke des negativen Halogenions mathematisch viel leichter zu behandeln. Abgesehen von einer älteren Arbeit von M. Born und W. Heisenberg[2]) hat J. G. Kirkwood[3]) mit Slaterschen Eigenfunktionen und unter Berücksichtigung des vom homogenen Felde herrührenden Teiles der Polarisationsenergie im inneren Teil und des entsprechenden Gliedes im äußeren Teil der Elektronenwolke die Konstanten der Halogen-

[1]) E. Hylleraas, ZS. f. Phys. **71**, 739, 1931. — [2]) M. Born u. W. Heisenberg, ebenda **23**, 388, 1934. — [3]) J. G. Kirkwood, Phys. ZS. **33**, 259, 1932; vgl. auch L. Pauling, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 181, 1927.

wasserstoffe berechnet. Ziel der vorliegenden Untersuchung ist, das HCl-Molekül mit Hilfe von für das Cl^--Ion durch Hartree[1]) angegebenen numerischen Eigenfunktionen und mit Berücksichtigung der höheren Näherungen der Polarisationsenergie, die von der Inhomogenität des Feldes herrühren, zu berechnen.

§ 1. Da wir bei unseren Rechnungen vom Ionenmodell ausgehen, so betrachten wir in nullter Näherung das Molekül bestehend aus einem Proton und einem Cl^--Ion. Nach den Untersuchungen von J. C. Slater[2]) und L. Pauling[3]) ist die Bindungsenergie eines Moleküls um so größer, je besser sich entsprechende Eigenfunktionen der Atome überlappen. In unserem Falle sollten sich die Eigenfunktionen des 1 *s*-Elektrons des H und die eines 3 *p*-Elektrons vom Cl möglichst gut überdecken. Da aber nur ein Elektron von der äußeren Schale des Cl fehlt, so ist anzunehmen, daß infolge quantenmechanischer Kräfte die Dichte des 1 *s*-Elektrons sehr stark zum Cl herübergezogen sein wird. Dieser Tatbestand rechtfertigt auch diese Annahme, daß wir bei der Berechnung der Polarisationsenergie das Cl^- als kugelsymmetrisch betrachten.

Die Bindungsenergie setzt sich in unserem Falle aus zwei Teilen zusammen. Erstens dringt das Proton infolge der elektrostatischen Anziehung in die Wolke vom Cl^- ein, wodurch dann der Kern desselben von seiner Elektronenwolke immer weniger abgeschirmt sein wird, zweitens polarisiert das Proton die Elektronenwolke des negativen Cl-Ions, wobei das Feld des Protons im fraglichen Gebiet sehr stark inhomogen ist. Unter der Wirkung dieser zwei Kräfte müssen wir den Gleichgewichtszustand berechnen. Da wir vom Ionenmodell ausgegangen sind, so wurden in der Rechnung solche Kräfte vernachlässigt, die das Wasserstoffmolekelion zusammenhalten, wie aber die gute Übereinstimmung der berechneten Daten mit den beobachteten zeigt, können sie von keiner großen Bedeutung sein. Der erste Teil der Energie ist:

$$E_e = \frac{Z - \int_0^{\delta} f(\varrho)\,\mathrm{d}\varrho}{\delta} - \int_{\delta}^{\infty} \frac{f(\varrho)\,\mathrm{d}\varrho}{\varrho}, \tag{1}$$

wo Z die Kernladung in Hartreeschen Einheiten und δ den Kernabstand bedeutet. Die Funktion $f(\varrho)$ beschreibt die Verteilung der

[1]) D. R. Hartree, Proc. Roy. Soc. London (A) **141**, 282, 1933. — [2]) J. C. Slater, Phys. Rev. **38**, 1109, 1931. — [3]) L. Pauling, ebenda **37**, 1185, 1931.

elektrischen Dichte um das Cl^--Ion. Das Integral im ersten Gliede gibt also die Ladung an, die noch den Kern abschirmt, wenn das Proton in der Entfernung gleich δ vom Kern ist. Das zweite Glied ist dagegen die Energie, die von der elektrostatischen Wechselwirkung des äußeren Teiles der Elektronenwolke mit dem Proton herrührt. $f(\varrho)$ ist aus den Hartreeschen Tabellen (l. c.) zu entnehmen. Die numerischen Werte von E_c in Hartreeschen atomaren Einheiten sind in der zweiten Zeile der Tabelle 2 angegeben.

§ 2. Zur Berechnung der Polarisationsenergie benutzen wir ein ähnliches Verfahren, das wir schon bei der Berechnung der Gitterkonstanten des KCl-Kristalls angegeben haben[1]). Im parallelen Felde definiert die Polarisierbarkeit die folgende Formel:

$$\alpha = 2 \sum \frac{|P(s s')|^2}{h \nu (s' s)}, \tag{2}$$

wo $P(ss') = \int \psi_s \sum e z \psi_{s'}^* \, d\tau$ ist. In den Nenner führen wir jetzt einen gewissen Mittelwert der Frequenz ein, den wir so wählen werden, daß wir aus (2) den richtigen Wert der Polarisierbarkeit erhalten. Dann können wir im Zähler nach einer bekannten matrizentheoretischen Umformung

$$\sum_{s'} |P(s s')|^2 = P^2(s s) \tag{3}$$

schreiben, wo

$$P^2(s s) = \int \psi_s \sum (e z)^2 \psi_s^* \, d\tau = \int \psi_s \frac{\sum (e r)^2}{3} \psi_s^* \, d\tau$$

ist, also

$$\alpha = \frac{2 P^2(s s)}{h \bar{\nu}}. \tag{4}$$

Mit Hilfe des von L. Pauling[2]) für α angegebenen Wertes $3{,}66 \cdot 10^{-24}$ CGS erhalten wir $h\bar{\nu} = 53{,}72 \cdot 10^{-12}$ erg, wenn wir für $P^2(ss)$ den Wert einsetzten, den wir aus den Hartreeschen Tabellen berechnet haben. Wir können annehmen, daß wir diesen Frequenzmittelwert auch im Falle des inhomogenen Feldes mit großer Annäherung benutzen können.

Im allgemeinen Falle ist die Energie in zweiter Näherung

$$E_p = -\sum_{s'}{}' \frac{H_1(s s') H_1(s' s)}{h \nu (s' s)}, \tag{5}$$

wo $H_1(ss') = \int \psi_s V \psi_{s'}^* \, d\tau$ ist. V bedeutet die Störungsfunktion.

[1]) Th. Neugebauer u. P. Gombás, ZS. f. Phys. **89**, 480, 1934; Th. Neugebauer, ebenda **90**, 693, 1934. — [2]) L. Pauling, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 181, 1927.

Gleichung (5) können wir ganz analog wie (2) umformen und erhalten

$$E_p = -\frac{H_1^2(ss) - |H_1(ss)|^2}{h\bar{\nu}}. \tag{6}$$

Für die Störungsfunktion V erhalten wir (Fig. 1):

$$V = \frac{1}{\sqrt{\varrho^2 + \delta^2 - 2\delta\varrho\cos\vartheta}} - \frac{1}{\delta}. \tag{7}$$

Das erste Glied können wir nach Kugelfunktionen entwickeln [1]) und erhalten, wenn $\delta > \varrho$:

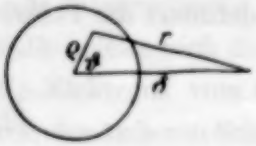


Fig. 1.

$$V_i = \frac{1}{\delta}\sum_{n=1}^{\infty} P_n \frac{\varrho^n}{\delta^n}, \tag{8}$$

dagegen wenn $\delta < \varrho$:

$$V_a = \frac{1}{\varrho}\sum_{n=0}^{\infty} P_n \frac{\delta^n}{\varrho^n} - \frac{1}{\delta}. \tag{9}$$

In diesen Formeln müssen wir Integrale der Form $\int \psi_0 \varrho^n \psi_0^* \, d\tau$ nach den Hartreeschen Tabellen numerisch berechnen.

Es sei aber bemerkt, daß man eigentlich statt dem, daß man einfach V als Störungsenergie einsetzt und dann nach der kugelsymmetrischen Ladungsverteilung numerisch integriert, Funktionen des Typs von V auf alle Elektronen summieren müßte, also müßte man

$$V = \sum_{k=1}^{n} V_k = \sum_{k=1}^{n} \left(\frac{1}{\sqrt{\varrho_k^2 + \delta^2 - 2\delta\varrho_k\cos\vartheta_k}} - \frac{1}{\delta} \right) \tag{10}$$

setzen und dann aus den Eigenfunktionen der einzelnen Elektronen eine in den Elektronenkoordinaten symmetrische Linearkombination bilden, in welcher der radiale Teil ebenfalls aus den Hartreeschen Tabellen zu entnehmen ist, und diese Eigenfunktion dann ebenfalls in (6) einsetzen. Da aber nach dieser Methode wesentlich dasselbe herauskommt wie nach dem oben erwähnten viel einfacheren Gedankengang, so wollen wir damit unsere Rechnungen nicht erschweren.

Da es sich in unserem Problem um eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung handelt, können wir gleich nach $\sin\vartheta \, d\vartheta$ integrieren, wodurch große Vereinfachungen entstehen.

Erstens ist

$$\int_0^{\pi} V_i^2 \sin\vartheta \, d\vartheta = \int_0^{\pi} \frac{1}{\delta^2} \sum_{n=1}^{\infty} P_n^2 \frac{\varrho^{2n}}{\delta^{2n}} \sin\vartheta \, d\vartheta \tag{11}$$

[1]) Z. B. E. Jahnke u. F. Emde, Funktionentafeln. 2. Aufl. S. 173.

und

$$\int_0^\pi V_a^2 \sin\vartheta \,\mathrm{d}\vartheta = \int_0^\pi \left\{ \frac{1}{\varrho^3} \sum_{n=1}^{\infty} P_n^2 \frac{\delta^{2n}}{\varrho^{2n}} + \left(\frac{1}{\varrho} - \frac{1}{\delta}\right)^2 \right\} \sin\vartheta \,\mathrm{d}\vartheta, \quad (12)$$

weil

$$\int_0^\pi P_n P_m \sin\vartheta \,\mathrm{d}\vartheta = 0 \quad (13)$$

ist, wenn $n \neq m$ nach der Orthogonalitätsrelation der Kugelfunktionen.

Zweitens haben wir:

$$\int_0^\pi V_i \sin\vartheta \,\mathrm{d}\vartheta = 0 \quad (14)$$

und

$$\int_0^\pi V_a \sin\vartheta \,\mathrm{d}\vartheta = \int_0^\pi \left(\frac{1}{\varrho} - \frac{1}{\delta}\right) \sin\vartheta \,\mathrm{d}\vartheta, \quad (15)$$

weil $\int_0^\pi P_n \sin\vartheta \,\mathrm{d}\vartheta = 0$ ist, wenn $n \neq 0$. Im Falle daß $n = 0$ ist, haben wir $P_0 = 1$.

(11), (12), (14) und (15) müssen wir in (6) einsetzen und dann die Integrationen noch nach ϱ durchführen, das bedeutet, daß wir die in den erwähnten Formeln vorkommenden Potenzen von ϱ nach der in der Hartreeschen Tabelle angegebenen Ladungsverteilung mitteln müssen. Da wir aber schon nach ϑ integriert haben und daraus ein zweiter Faktor resultiert, da

$$\int_0^\pi P_n^2 \sin\vartheta \,\mathrm{d}\vartheta = \frac{2}{2n+1} \quad (16)$$

ist, so müssen wir unsere numerischen Integrale vor dem Einsetzen noch mit zwei dividieren.

Die so berechneten Werte haben wir in Tabelle 1 zusammengestellt. Der Index i bezieht sich auf das Gebiet, wo $\varrho < \delta$ ist, und a auf jenes, wo $\varrho > \delta$ ist. Die Zahlenindizes beziehen sich auf die Nummer der Kugelfunktionen, also ist z. B.

$$H_i^2 (ss)_{in} = \frac{2}{2n+1} \frac{1}{2\delta^{2n+2}} \int \varrho^{2n} \,\mathrm{d}e, \quad (17)$$

wo $\mathrm{d}e$ die aus den Tabellen entnommene ganze Ladung zwischen den zwei Schalen mit den Halbmessern ϱ und $\varrho + \Delta\varrho$ ist.

Das erste Glied der Reihenentwicklung, welches in der vierten Spalte der Tabelle 1 eingetragen ist, würde im Falle des parallelen Feldes allein übrigbleiben, weil $P_1 = \cos\vartheta$ und $\varrho\cos\vartheta = z$ ist. Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß in unserem Falle die höheren Glieder ganz bedeutend zur Dissoziationsenergie beitragen.

Wir bemerken noch, daß wir in dieser Arbeit alle Größen in Hartreeschen atomaren Einheiten ausgedrückt haben, also Längeneinheit gleich Bohrscher Wasserstoffradius a_H und Ladungseinheit die Ladung des Elektrons e. Die Einheit der Energie in diesem System ist e^2/a_H.

Tabelle 1.

δ	$H_1^2(ss)_{a\,0}$	$\lvert H_1(ss)\rvert^2_{a\,0}$	$H_1^2(ss)_{i\,1}$	$H_1^2(ss)_{a\,1}$	$H_1^2(ss)_{i\,2}$	$H_1^2(ss)_{a\,2}$
2,0	0,1137	0,2933	0,2260	0,1029	0,0747	0,0449
2,2	0,0736	0,1538	0,1917	0,0752	0,0626	0,0332
2,4	0,0480	0,0832	0,1618	0,0554	0,0517	0,0247
2,6	0,0321	0,0452	0,1365	0,0409	0,0425	0,0184
2,8	0,0218	0,0254	0,1151	0,0304	0,0349	0,0138
3,0	0,0151	0,0145	0,0972	0,0229	0,0286	0,0105

δ	$H_1^2(ss)_{i\,3}$	$H_1^2(ss)_{a\,3}$	$H_1^2(ss)_{i\,4}$	$H_1^2(ss)_{a\,4}$	$H_1^2(ss)_{i\,5}$	$H_1^2(ss)_{a\,5}$
2,0	0,0371	0,0249	0,0218	0,0156	0,0142	0,0106
2,2	0,0306	0,0186	0,0178	0,0118	0,0116	0,0080
2,4	0,0248	0,0140	0,0143	0,0089	0,0092	0,0061
2,6	0,0200	0,0105	0,0114	0,0067	0,0073	0,0045
2,8	0,0161	0,0079	0,0091	0,0051	0,0058	0,0032
3,0	0,0130	0,0060	0,0072	0,0039	0,0046	0,0021

Wenn wir die in Tabelle 1 angegebenen Werte in (6) einsetzen und dann noch mit $h\bar{\nu}$, das in atomaren Einheiten ausgedrückt gleich $1{,}248\,e^2/a_H$ ist, dividieren, so erhalten wir die in Tabelle 2 mit E_p bezeichneten Polarisationsenergien. Die ganze Energie der Molekel ist in der vierten Zeile derselben Tabelle eingetragen. Daraus ist zu ersehen, daß das (negative) Maximum der Energie zwischen den Kernabständen $2{,}4\,a_H$ und $2{,}6\,a_H$ liegen muß. Eine graphische Interpolation gibt dafür $\delta_0 = 2{,}5\,a_H = 1{,}32$ Å.

Tabelle 2.

δ	2,0	2,2	2,4	2,5	2,6	2,8	3,0
E_c	+ 0,0416	− 0,0623	− 0,1298	− 0,1555	− 0,1721	− 0,1978	− 0,2127
E_P	− 0,3150	− 0,3052	− 0,2697	− 0,2493	− 0,2289	− 0,1906	− 0,1575
ΣE	− 0,2734	− 0,3675	− 0,3995	− 0,4048	− 0,4010	− 0,3884	− 0,3702

Der gemessene Kernabstand ist gleich 1,272 Å[1]), ist also um 3,8% von dem berechneten verschieden. Eine genauere Interpolation würde sogar einen noch etwas besseren Wert ergeben, doch wollen wir nicht darauf eingehen. Die Dissoziationsenergie ist nach Tabelle 2 gleich $-0{,}4048\, e^2/a_H$ = 10,99 Volt. Da wir aber die Polarisationsenergie nur bis zum fünften Gliede berechnet haben und, wie aus der Tabelle zu ersehen ist, die aufeinander folgenden Glieder der Reihenentwicklung angenähert im Verhältnis von $^1/_3$, $^1/_2$, $^3/_5$, $^2/_3$ abnehmen, so wollen wir unser Resultat noch mit so einer unendlichen geometrischen Progression ergänzen, deren Quotient durchschnittlich $^5/_7$ ist, und erhalten so für das Minimum 11,68 Volt. Diese zusätzliche kleine Korrektion beeinträchtigt den Kernabstand ganz unwesentlich. Um diesen Wert mit Beobachtungsresultaten vergleichen zu können müßten wir davon noch die Nullpunktschwingungsenergie der HCl-Molekel 0,186 Volt subtrahieren. Bezüglich der Dissoziationsenergie der Salzsäuremolekel liegen noch keine zuverlässigen Messungsergebnisse vor. Nach der Schätzung von mehreren Autoren wird diese Energie ungefähr gleich 14 Volt sein. Unser Resultat ist jedenfalls zu klein. Doch ist es leicht einzusehen, daß das nach der angewendeten Rechenmethode auch so sein muß. Klassisch betrachtet verursacht die elektrische Feldstärke eine Verschiebung jedes elementaren Teiles der Ladungswolke in der Richtung des Feldes. Im homogenen Felde steht aber dieser elementare Ladungsteil auch nach der Verschiebung unter der Wirkung der gleichen Feldstärke und die so berechneten Polarisationsenergien geben alle bisher hergeleiteten Formeln. Im inhomogenen Felde kommt aber nach der Verrückung die Ladung an so einem Orte, wo die Feldstärke größer ist, von dieser größeren Feldstärke, resultiert jetzt eine zusätzliche Verschiebung usw. Dieser Tatbestand erklärt die Diskrepanz zwischen berechneter und experimentell beobachteter Dissoziationsenergie.

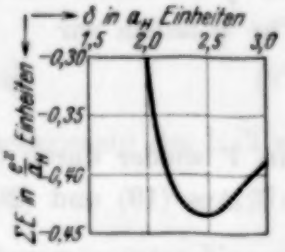


Fig. 2. Energiekurve.

§ 3. Zur Berechnung des Dipolmomentes bezeichnen wir mit μ_0 das Moment, welches im Falle von punktförmigen Ionenladungen entstehen würde, und mit μ' das infolge der Polarisation auftretende Dipolmoment, so haben wir

$$\mu = \mu_0 - \mu', \tag{18}$$

[1]) Z. B. W. Jevons, Band Spectra of Diatomic Molecules. Cambridge 1932. S. 276.

wo μ das ganze Moment der Molekel bedeutet. Zur Berechnung von μ' müssen wir das von jedem Ladungselement des polarisierten negativen Chlorions herrührende Moment auf die Verbindungsgerade projizieren und dann auf das ganze Ion summieren.

Also ist

$$\mu' = \int \psi \varrho \cos \vartheta \, \psi^* \, \mathrm{d}\tau, \tag{19}$$

wo ψ die vom Felde des Protons gestörte Eigenfunktion des Cl^- bedeutet. Für ψ haben wir

$$\psi = \psi_s + \sum_{s'} \frac{\int \psi_s \, V \, \psi_{s'}^* \cdot \mathrm{d}\tau \cdot \psi_{s'}}{h \, \nu \, (s' \, s)}, \tag{20}$$

wo V wieder durch (7) definiert ist.

Aus (19) und (20) folgt

$$\mu' = 2 \sum_{s'}{}' \frac{\int \psi_s V \, \psi_s^* \, \mathrm{d}\tau \cdot \int \psi_{s'} \varrho \cos \vartheta \, \psi_s^* \, \mathrm{d}\tau}{h \, \nu \, (s' \, s)}, \tag{21}$$

da im ungestörten Zustande das Moment verschwindet. (21) formen wir ganz analog wie (5) um, führen also wieder die von der Summation unabhängige Schwerpunktfrequenz $\bar{\nu}$ ein und wenden dann im Zähler die Multiplikationsregel der Matrizen an. Also

$$\mu' = \frac{2 \left\{ \int \psi_s V \cdot \varrho \cos \vartheta \, \psi_s^* \, \mathrm{d}\tau - \int \psi_s \, V \, \psi_s^* \, \mathrm{d}\tau \cdot \int \psi_s \varrho \cos \vartheta \, \psi_s^* \, \mathrm{d}\tau \right\}}{h \, \bar{\nu}}. \tag{22}$$

für V setzen wir wieder (8) und (9) ein, außerdem entsteht jetzt die große Vereinfachung, daß $\cos \vartheta = P_1$ ist, also im zweiten Faktor statt einer Summe nur eine Kugelfunktion steht. Nach $\sin \vartheta \, \mathrm{d}\vartheta$ integriert haben wir, wenn $\delta > \varrho$:

$$\int_0^\pi V \varrho \cos \vartheta \sin \vartheta \, \mathrm{d}\vartheta = \frac{2}{3} \cdot \frac{\varrho^2}{\delta^3} \tag{23}$$

und wenn $\delta < \varrho$:

$$\int_0^\pi V \varrho \cos \vartheta \sin \vartheta \, \mathrm{d}\vartheta = \frac{2}{3} \cdot \frac{\delta}{\varrho}. \tag{24}$$

Das zweite Glied in (22) verschwindet immer. (23) ist dieses Glied der Reihenentwicklung, das im Falle des parallelen Feldes allein übrigbleibt. (24) ist das entsprechende Glied, wenn $\delta < \varrho$ ist. Bei der Berechnung des Dipolmomentes fallen also alle Glieder heraus im inneren Gebiete, die von der Inhomogenität des Feldes herrühren[1]). Die numerischen Integrale, die

[1]) (23) und (24) können wir auch ohne Benutzung der Kugelfunktionen direkt durch partielle Integration erhalten.

wir zur weiteren Berechnung von (23) und (24) notwendig haben, sind schon bei der Berechnung der Polarisationsenergie angegeben, so daß wir gleich das Resultat hinschreiben können. Für $\varrho < \delta$ erhalten wir

$$\mu_i' = 1{,}487\, e\, a_H \tag{25}$$

und für $\varrho > \delta$

$$\mu_a' = 0{,}902\, e\, a_H. \tag{26}$$

Da $\mu_0 = 2{,}5\, e\, a_H$ ist, so hätten wir

$$\mu = 0{,}111\, e\, a_H = 0{,}28 \cdot 10^{-18}\,\text{CGS}. \tag{27}$$

Dieses Resultat ist viel zu klein. Das gemessene Dipolmoment des HCl ist

$$\mu = 1{,}03 \cdot 10^{-18}\,\text{CGS}^{1}). \tag{27a}$$

Es ist aber zu beachten, daß die Berechnung des Dipolmomentes hier ein sehr schwieriges Problem ist, weil sich dasselbe als die Differenz von zwei Zahlen ergibt, die einzeln mit einer ganzen Größenordnung von ihrer Differenz verschieden sind. So, daß eine kleine Abänderung der numerischen Werte schon zu einem ganz anderen Werte führt, und tatsächlich ist noch eine kleine Korrektion an dem Polarisationsmoment anzubringen, die unser Resultat wesentlich verbessert. Da nämlich das negative Ion vom Proton sehr stark polarisiert ist, muß man bei der Berechnung des Momentes auch berücksichtigen, daß das in einem Teile des Ions induzierte Moment eine depolarisierende Wirkung auf die anderen Teile ausübt. Streng genommen sollten wir das ganze Ion in solche infinitesimale Gebiet aufteilen. Da aber das nicht durchführbar ist, so wollen wir nur den äußeren und inneren Teil als zwei sich beeinflussende Gebiete betrachten. Um die Rechnung durchführen zu können, berechnen wir diese Korrektion so, als ob das Ion im parallelen Felde wäre und bezeichnen die aus (25) und (26) berechneten Polarisierbarkeiten mit α_i und α_a. Dann erhalten wir für die infolge der Wechselwirkung auftretenden neuen Momente

$$\mu_i'' = \mathfrak{E}\,\alpha_i \frac{1 - \dfrac{\alpha_a}{R^3}}{1 - \dfrac{\alpha_i\,\alpha_a}{R^6}} \tag{28}$$

und eine analoge Gleichung für μ_a''. $\mathfrak{E}$ bedeutet die Feldintensität im Mittelpunkte des Chlorions, die gleich e/δ^2 ist. Für R, das die Entfernung der zwei induzierten Dipole bedeutet, setzen wir 3,3 a_H, was ungefähr der Ent-

[1]) C. T. Zahn, Phys. Rev. **27**, 455, 1926.

fernung der Schwerpunkte der elektrischen Dichten entspricht. Mit Hilfe dieser Formel erhalten wir

$$\mu = 1{,}23 \cdot 10^{-18}\,\text{CGS}, \tag{29}$$

was von (27a) um 19% verschieden ist.

Wir bemerken noch, daß man diese Korrektion auch bei der Berechnung der Dissoziationsenergie anbringen sollte, diese ist aber gegen kleine Korrektionen viel unempfindlicher wie das Dipolmoment.

§ 4. Zur Berechnung der Eigenfrequenz müssen wir unsere Energiekurve zweimal nach δ differenzieren und dann den Quotienten in

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{E''}{m}} \tag{30}$$

einsetzen, wo

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

ist.

Mit Hilfe unserer numerischen Werte erhalten wir

$$\nu = 9{,}0 \pm 0{,}9 \cdot 10^{13}\,\text{sec}^{-1},$$

woraus

$$\lambda = (3{,}33 \pm 0{,}33)\,\mu$$

folgt. Die Unbestimmtheit bei λ hat ihren Grund in der numerischen Differentiation. Der Mittelwert dieses Resultates ist von dem gemessenen Wert $\lambda = 3{,}46\,\mu$[1]) um 3,9% verschieden.

Der eine von uns (P. Gombás) ist dem ungarischen Kultusministerium für die Gewährung eines Forschungsstipendiums zu großem Danke verpflichtet. Außerdem möchten wir der Széchenyi-Gesellschaft für die Unterstützung dieser Arbeit unseren besten Dank aussprechen. Herrn Prof. Dr. R. Ortvay danken wir bestens für die dauernde Förderung dieser Untersuchung.

Budapest, Institut f. theoret. Physik d. Universität, Oktober 1934.

[1]) W. Jevons, l. c. S. 40.

Einige Versuche in Kundtschen Röhren mit Schallwellen hoher Frequenz.

Von **O. Brandt** und **H. Freund** in Köln.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Oktober 1934.)

Es werden einige besonders augenfällige Demonstrationsversuche in Kundtschen Röhren bei konstanter Schallquelle hoher Energie und Frequenz beschrieben. Als Indikatoren werden Pulver, Flüssigkeiten und Nebel benutzt. Von besonderem Interesse ist die Koagulation und Ausfällung von Schwebeteilchen (Nebel, Rauch) mit Hilfe der Schallenergie.

Die seit einigen Jahren vorhandene Möglichkeit, konstante Schallquellen sehr hoher Intensität und beliebiger Frequenz herzustellen, hat bekanntlich Veranlassung gegeben, alte akustische Arbeiten mit neuen Methoden wieder aufzunehmen. So konnte die Frage der Rippenbildung in Kundtschen Röhren mit Erfolg bearbeitet werden[1] [2] [3]. Vor allen Dingen sind den Arbeiten von E. N. da C. Andrade[1]) wesentlich neue Erkenntnisse zu verdanken.

Während in diesen Arbeiten mit verhältnismäßig niedrigen Frequenzen (von Andrade bis etwa 2,5 kHz) gearbeitet wurde, benutzten wir Schwingungen hoher Intensität im Gebiet des oberen Hörbereichs und der Hörgrenze. Bei den benutzten Frequenzen und Intensitäten ließen sich bekannte Versuche in einer besonders augenfälligen Form ausführen, die zu Demonstrationen sehr geeignet ist, und außerdem neue Erscheinungen beobachten.

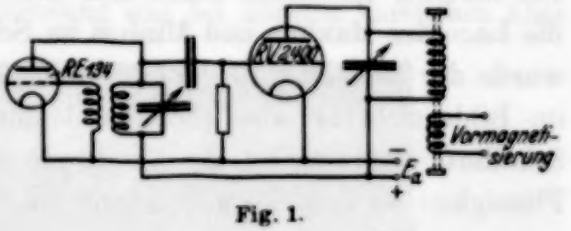


Fig. 1.

Wir benutzten einen Magnetostriktionsschallgeber nach Fig. 1 bei Frequenzen von etwa 6,5, 10,6 und 25 kHz. Die Magnetostriktionsstäbe aus Invarstahl waren mit kolbenförmigen Endstücken von 15 mm Durchmesser versehen. Die Weiten der benutzten Kundtschen Röhren schwankten zwischen 15 und 20 mm.

---

[1]) E. N. da C. Andrade, Phil. Trans. (A) **230**, 413, 1932; Proc. Roy. Soc. London (A) **134**, 445, 1932; Nature **127**, 438, 1931. — [2]) E. Hutchisson u. F. B. Morgan, Phys. Rev. **37**, 1155, 1931. — [3]) R. V. Cook, Phys. Rev. **37**, 1189, 1931.

1. Pulver als Indikator. Untersucht man die Staubfiguren in einem Kundtschen Rohre, so zeigen sich die bekannten Figuren. Außerdem lassen sich mühelos die Scheibchen erhalten, die neuerdings von Cook[1])[2]), Hutchisson und Morgan[3]) und ausführlicher von Andrade[4]) beschrieben sind[5]). Wie dort entstehen dünne, das Rohr im vollen Querschnitt durchsetzende Staubhäutchen in den Schwingungsbäuchen, wenn das Rohr gut abgestimmt wird und eine hohe Schallintensität vorhanden ist. Während jedoch Andrade diese Häutchen als geradezu typisch für niedrige Frequenzen hält, scheint nach unseren Versuchen diese Erscheinung im wesentlichen eine Frage von Intensität und Rohrweite zu sein, da wir sie bei allen benutzten Frequenzen erhielten.

2. Flüssigkeiten als Indikatoren. Sehr augenfällige und besonders zur Demonstration geeignete Erscheinungen erhält man, wenn man den Boden des Kundtschen Rohres nicht wie üblich mit Pulver, sondern mit etwas Flüssigkeit bedeckt[6]). Zur Demonstration wird dabei das Rohr zweckmäßig angeleuchtet. Wegen seiner starken Lichtbrechung wurde in den mitgeteilten Fig. 2 bis 4 in Aceton suspendiertes „Fischsilber"[7]) benutzt.

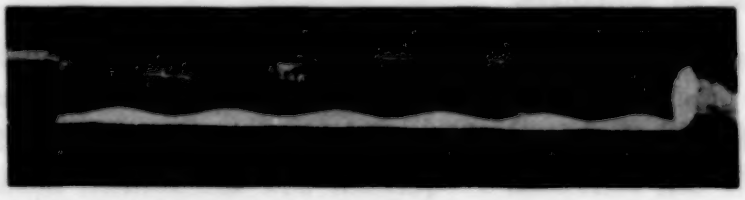


Fig. 2. Kundtsches Rohr mit Bodenflüssigkeit bei geringer Schallintensität ($\lambda = 51$ mm).

Bei niederer Intensität bildet sich eine Wellenlinie nach Fig. 2 aus. Um die Lage der Maxima und Minima zu Schallquelle und Reflektor darzutun, wurde der Reflektor zu dieser Aufnahme nahe herangeschoben, so daß er im Bilde sichtbar wird (Schallwellenlänge $\lambda = 51$ mm). Bei steigender Schallintensität wächst die Amplitude der Wellenlinie, bis schließlich die Flüssigkeit an den Schwingungsbäuchen zusammengedrängt wird (Fig. 3).

---

[1]) R. V. Cook, Phys. Rev. **37**, 1189, 1931. — [2]) R. V. Cook, Nature **118**, 157, 1926; Science **64**, 404, 1926; Phys. Rev. **36**, 1099, 1930. — [3]) E. Hutchisson u. F. B. Morgan, Phys. Rev. **37**, 1155, 1931. — [4]) E. N. da C. Andrade, l. c.; E. N. da C. Andrade u. S. K. Lewer, Nature **124**, 724, 1929. — [5]) Die neueren Autoren scheinen übersehen zu haben, daß diese Beobachtungen bereits bei A. Kundt, Pogg. Ann. **128**, 337, 1866 (zitiert nach Fortschr. d. Phys. **22**, 120, 1866) angegeben sind. — [6]) V. Dvorak, Pogg. Ann. **153**, 102, 1874 (zitiert nach Fortschr. d. Phys. **30**, 354, 1874. — [7]) Nach einem Vorschlage von Privatdozent Dr. Hiedemann, dem wir auch für manche weitere Ratschläge zu Dank verpflichtet sind.

Wegen der starken Lichtreflexe ist besonders dieser Zustand zur Demonstration geeignet. Bei Überschreitung einer Grenzintensität wird die Flüssigkeitsoberfläche durchbrochen, und die Flüssigkeit wird entweder in dünner Haut (z. B. bei Wasser), entsprechend den „Staubscheibchen", hochgezogen oder spritzt in dünner Schicht empor (bei Aceton, Alkohol u.a.).

Fig. 3. Die Bodenflüssigkeit bei mittlerer Schallintensität.

Fig. 4. Flüssigkeitsscheibchen bei großer Schallintensität.

Fig. 4 zeigt die an den Schwingungsbäuchen quer durch das Rohr hochspritzende Flüssigkeit. (Eine Deutung der Versuche im Zusammenhang mit den neueren von Andrade entwickelten Anschauungen soll demnächst erfolgen.)

3. Nebel und Rauch als Indikatoren. Auch Nebel und Rauch, die in das Kundtsche Rohr gebracht werden, zeigen bekanntlich deutliche periodische Figuren (Fig. 5). Diese Erscheinung war bei unseren Versuchen aber

Fig. 5. Periodische Figuren im Kundtschen Rohr mit Tabakrauch als Indikator.

nur für Augenblicke nach Einschalten der Schallquelle zu beobachten, da der Rauch und Nebel unter Wirbelbildung schnell verschwand. Nach unseren Beobachtungen ist das Verschwinden des Rauches oder Nebels bedingt durch eine Koagulation und nachfolgende Ausfällung der Schwebeteilchen. Bei genügender Schallintensität verläuft der Vorgang auch bei Nebeln und Rauchen großer Dichte und Lebensdauer in weniger als 1 sec

vollständig. Die Versuche gelangen gleich gut mit Tabakrauch, Salmiak-, Phosphorpentoxyd-, Salzsäure- und Schwefeltrioxydnebeln. Die durch Koagulation vergrößerten Partikel lassen sich auch im Schwebezustand mit dem unbewaffneten Auge verfolgen. Während sie sich bei waagerechtem Rohre schnell niedersetzen und die anschließend beschriebenen Figuren bilden, sieht man sie bei senkrechter Anordnung des Schallrohres langsam abwärts schweben. (Über physikalische und technische Weiterungen aus den mitgeteilten Beobachtungen wird später berichtet werden.)

Bei waagerecht angeordnetem Schallrohr ordnen sich die koagulierten und ausgefällten Schwebeteilchen nach Art der Kundtschen Staubfiguren an. In Fig. 6 ist ein Niederschlagsbild von Tabakrauch wiedergegeben.

Fig. 6. Durch Schall koagulierter und niedergeschlagener Tabakrauch.

Infolge der Klebrigkeit der niedergeschlagenen Masse sind die Staubfiguren hierbei fixiert, was für manche Zwecke wünschenswert erscheint. Bei größeren eingeblasenen Tabakrauchmengen bauen sich mitunter während des Ausfallens sogar die oben erwähnten „Scheibchen" aus, die nach Ausschalten der Schallquelle als feine Häute noch einige Minuten bestehen bleiben.

Bei Benutzung von HCl-Nebeln wurde zur Sichtbarmachung des Niederschlags auf den Boden des Rohres eine blanke Zinkplatte eingebracht. Es gelang so, durch die ätzende Wirkung der niedergeschlagenen Salzsäure periodische Figuren zu fixieren. In Abständen von $\lambda/2$ zeigten sich auf der vorher polierten Platte dunkle Streifen. Mitunter entstehen auch Doppelstreifen. Der Abstand der Streifen eines Paares verändert sich dabei entsprechend den akustischen Bedingungen analog den Beobachtungen bei Staubfiguren[1]). Eine Rippenbildung zeichnete sich nicht ab. Fig. 7 zeigt die Aufnahme einer Zinkplatte mit Marken, die im Kundtschen Rohr durch die ausgefällten HCl-Nebel geätzt wurden.

Fig. 7. Ätzmarken auf Zink durch HCl-Nebel, die durch Schall niedergeschlagen wurden.

[1]) A. Kundt, l. c.

Das Ergebnis einer grob quantitativen Messung der Ausfällungsgeschwindigkeit ist in Fig. 8 wiedergegeben. Die Messung der Nebel- oder Rauchdichte geschah mittels Photozelle, auf die ein Lichtbündel traf, das vorher die Kundtsche Röhre durchsetzt hatte. Der Ausschlag eines an die Zelle angeschlossenen Galvanometers ist ein relatives Maß der Nebeldichte. Das Diagramm zeigt den außerordentlichen Unterschied in der Geschwindigkeit der Ausfällung mit und ohne Schallenergie. (Abszisse: Zeit; Ordinate: Skalenteile am Galvanometer.)

Noch überzeugender sind diese Versuche bei strömenden Gasen. Das mit starkem Nebel beladene Gas tritt in der Nähe des Reflektors ein und strömt auf die Schallquelle zu, hinter der es austritt. Bei nicht zu großer Strömungsgeschwindigkeit des Gases werden die gesamten Schwebeteilchen bereits in einem Bereich von wenigen Zentimetern vor dem Reflektor völlig niedergeschlagen, während der übrige Rohrteil klar bleibt. Beispielsweise ließ sich aus Tabakrauch, der zuvor durch ein Kühlrohr (zur Kondensierung von Dämpfen) und dann durch das Kundtsche Rohr geleitet wurde, bei einer verbrannten Tabakmenge von 1,5 g und einer Durchströmungsgeschwindigkeit von 3 cm^3/sec (Rohrdurchmesser 15 mm) ein Niederschlag von 200 mg im Kundtschen Rohr erzielen. Der Gegenversuch ohne Schallenergie ergab einen verschwindenden Niederschlag von etwa 5 mg.

Fig. 8. – – – – HCl-Nebel, ——— Tabakrauch. Kurve 1 und 3 ohne, 2 und 4 mit Schall.

Dem Direktor des Kölner Physikalischen Instituts, Herrn Professor Dr. Rinkel, sind wir zu Dank verpflichtet für sein dauerndes Interesse und die Bereitwilligkeit, mit der er unsere Arbeiten unterstützte.

Köln, Physikalisches Institut, im Oktober 1934.

Experimentelle Untersuchungen der Schwingungen zylindrischer Einzelkristalle bei hohen elastischen Frequenzen.

Von **Hans Schoeneck** in Gießen.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Oktober 1934.)

Ein Piezoquarz regt durch ein Mineralöl hindurch zylindrische Einkristallstäbe zum Mitschwingen an. Es werden die von der Stabform abhängigen Geschwindigkeiten verschiedener Schwingungsarten als Funktion der Frequenz in einem Bereich von etwa 50 bis 1000 kHz gemessen.

Einleitung. Die vorliegende Arbeit ist entstanden im Anschluß an die Gießener Dissertation von Karl Röhrich[1]), die sich mit dem Problem der Ausbreitungsgeschwindigkeit ultraakustischer Schwingungen in zylindrischen Stäben aus Glas und aus polykristallinen Metallen (Stahl, Kupfer, Aluminium und Messing) befaßt. Die Untersuchungen wurden nun bei erweitertem Frequenzbereich ausgedehnt auf Einzelkristalle aus Zink, Cadmium und Zinn; die Ergebnisse werden mit den neueren Arbeiten, insbesondere der von Giebe und Blechschmidt[2]), verglichen. Auf die ausführliche Angabe der einschlägigen Arbeiten kann verzichtet werden, da sich bei Röhrich ein sehr vollständiges Literaturverzeichnis findet.

Versuchsanordnung. Die Methode, nach der diese Untersuchungen angestellt wurden, ist im wesentlichen die gleiche, wie sie schon von Röhrich angewandt wurde. Ein plattenförmiger Quarzoszillator wird piezoelektrisch zu Schwingungen angeregt. Diese elastischen Schwingungen übertragen sich durch einen passenden Schalleiter (Schalteröl) hindurch auf den Stab und erzeugen in diesem stehende Wellen. Durch aufgestreuten Lykopodiumstaub, der in den Bewegungsbäuchen vom Stab heruntergeschleudert wird, werden die Knotenlinien und damit die halben Wellenlängen aufgezeichnet. Das Produkt aus Wellenlänge und Frequenz, als Funktion der Frequenz aufgetragen, gibt unmittelbar die Dispersion der Schallgeschwindigkeit.

Die zur Erregung des Schwingquarzes benötigte Wechselspannung lieferte ein Röhrensender mit induktiver Rückkoppelung, dessen Schaltung Fig. 1 zeigt.

---

[1]) Karl Röhrich, ZS. f. Phys. **73**, 813, 1932. — [2]) E. Giebe u. E. Blechschmidt, Ann. d. Phys. (5) **18**, 417, 1933.

Die Senderröhre R war eine Telefunkenröhre von 175 Watt Nutzleistung, Type RS 19 VII. Die Anodenspannung von etwa 2,5 kV (effektiv) und die Heizspannung lieferten die Transformatoren AT und HT. Die Abstimmung des Sendekreises wurde durch Veränderung der Kapazität C und der Selbstinduktion AS vorgenommen. Die gröbere Unterteilung des gesamten Frequenzbereiches erfolgte mit Hilfe der Selbstinduktionen. Der Piezoquarz Q liegt an einer Teslaspule TS, die, gekoppelt mit der Anodenkreisspule, die Spannung noch einmal hinauftransformiert. Dies geschieht im Interesse einer kräftigen Erregung des Quarzes, da ja der elektromechanische Effekt ein Spannungseffekt ist. Die Teslaspule steht innerhalb der Sendespulen und ist anzapfbar gewickelt.

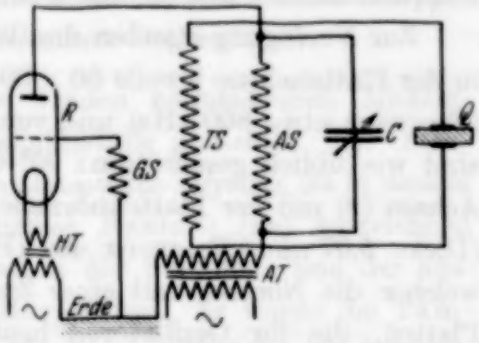


Fig. 1. Schaltskizze.

Die Piezoquarze strahlen nicht nur bei Abstimmung auf ihren Grundton und die verschiedenen Oberschwingungen genügend aus, sondern geben auch dann, wenn sie erzwungene Schwingungen ausführen, eine sehr annehmbare Schalleistung ab, die unseren Ansprüchen vollauf genügte. Nur bei ganz tiefen Frequenzen unterhalb von 50 kHz wurde die Erregung durch den elektrischen Sender allmählich so schwach, daß sich die Staubfiguren nicht mehr ausbildeten. Bei genügend starker Ankoppelung an den Sender — wahrscheinlich spielt auch die Dämpfung durch die Kristallhalterung ein Rolle — ist der Frequenzbereich, in dem die Quarze sich zu erzwungenen Schwingungen von ansprechender Intensität anregen lassen, sehr beträchtlich [siehe z. B. auch Hiedemann und Asbach[1]), sowie Bär und Meyer[2])]. Es gelang uns, mit einem einzigen Quarz das gesamte Frequenzintervall, innerhalb dessen wir die Schallgeschwindigkeit bestimmten und dessen obere und untere Grenze wohlgemerkt nicht durch die Verwendungsmöglichkeit der Quarze bestimmt war, zu überdecken. Dieser Frequenzbereich reichte etwa von 50 bis 1000 kHz. Bei einem der von mir ausgemessenen Einkristallstäbe aus Zink (Zn VII) habe ich das untersuchte Frequenzgebiet in Ordnungszahlen ausgerechnet: Ich vermochte die longitudinalen Eigenfrequenzen vom 5. bis zum 225. Oberton zu beobachten. Der elektrische Frequenzmesser, ein Telefunkenkriegs-

[1]) E. Hiedemann u. H. R. Asbach, Phys. ZS. **34**, 494, 1933. — [2]) R. Bär u. E. Meyer, ebenda **34**, 393, 1933.

gerät, Type K. W. 61e, wurde für diese Untersuchung im Prüffeld von Telefunken nachgeeicht. Sein Fehler bleibt überall unter 1%. Er zeigte in der üblichen Weise (mit Detektor und Mikroamperemeter) die Resonanz zwischen Sende- und Meßkreis an.

Zur Verfügung standen drei verschiedene Quarze, deren Abmessungen in der Plattenebene jeweils $30 \times 30\,\text{mm}^2$ betrugen. Zwei, von 3,5 mm Dicke (Frequenz etwa 800 kHz) und von 5 mm Dicke (Frequenz etwa 550 kHz), sind wie üblich geschnitten: 90^0-Quarze, bei denen eine der elektrischen Achsen (x) mit der Plattennormale zusammenfällt. Die dritte Quarzplatte (Dicke 5,07 mm, Frequenz 402 kHz) ist eine sogenannte „y-Platte", bei welcher die Normale mit einer Zwischenachse (y) zusammenfällt. Solche Platten, die für Oszillatoren heute mehr und mehr bevorzugt werden, zeigen keinen piezoelektrischen Effekt, führen aber trotzdem zwischen Kondensatorplatten in einem Schwingungskreis stärkere Schwingungen aus als die „x-Platten". Zudem sind bei gleicher Frequenz die y-Platten dünner als die x-Platten, was bei konstanter verfügbarer Spannung eine Steigerung der Feldstärke bedeutet. Der Nachteil des größeren Temperaturkoeffizienten der Frequenz dieser y-Platten gegenüber den x-Platten war unwesentlich.

Benutzt wurde die longitudinale Dickenschwingung, die Metallbelegungen waren senkrecht zur Plattennormalen der Quarze angebracht. Sie wurden durch chemisches Versilbern hergestellt und darauf zum Schutz vor Verletzungen durch die Spannungszuführungen elektrolytisch verkupfert. Die Staubmethode verlangt eine horizontale Lage der Stäbe, die Quarzplatten waren also senkrecht in kleinen Hartgummigefäßen montiert. Dünne Pertinaxscheiben hielten die Platten in ihrer Ebene, senkrecht dazu wurden sie auf der einen Seite von vier verstellbaren Schräubchen gehalten, die gleichzeitig der Belegung die Spannung zuführten. Der leichte Druck dieser Schrauben wurde auf der anderen Seite durch eine Feder aufgenommen, die als zweite Spannungszuleitung benutzt wurde. Das Hartgummigefäß ist auf der dem Stab zugekehrten Seite durch eine 2 bis 3 mm dicke Platte aus gefülltem, ölbeständigem Gummi verschlossen, die in der Mitte durchbohrt ist und so den Stab trägt. Auf der anderen Seite wird der Stab durch einen dünnen Seidenfaden gehalten. Die Schalleitung vom Quarz zum Stab besorgte, wie oben erwähnt, ein dünnflüssiges Mineralöl mit hoher elektrischer Durchschlagsfestigkeit, dessen Schallwiderstand allerdings erheblich kleiner ist als der der Stäbe. Immerhin tritt noch eine für die Erregung ausreichende Energie in die Stäbe über. Für das Verhältnis von reflektierter zu auffallender Intensität

an der Grenzfläche Öl—Stab ergibt die Rechnung etwa 92%, so daß im Idealfall verschwindender Absorption durch das Öl 8% der Schwingungsintensität des Quarzes in den Stab eintreten. Das ist bei dicker Ölschicht und hohen Frequenzen sicher nicht mehr der Fall. Aber eine so lose Koppelung kann die Ausbildung stehender Wellen nur begünstigen.

Herstellung der Einzelkristalle. Es wurden hauptsächlich Zinkeinkristalle, daneben noch Cadmium- und Zinnkristalle gezüchtet. Die Orientierung der Stäbe im kristallographischen Hauptachsensystem ist in diesem Fall hexagonaler (Zn, Cd) und tetragonaler Kristalle (Sn) ausreichend charakterisiert durch den Winkel φ zwischen der Stabachse und der ausgezeichneten (sechs- bzw. vierzähligen) Hauptachse. Es wurde die Tammann-Bridgmansche Methode der langsamen Erstarrung benutzt. Allerdings bevorzugen die nach Bridgmans Methode hergestellten Kristalle stets gewisse Orientierungen (z. B. erhält man bei Zink stets spröde Kristalle mit $\varphi \sim 90^0$). Meine vielfältigen Versuche, die Orientierung nachdrücklich zu beeinflussen und kleine Achsenwinkel zu erzwingen, waren ohne Erfolg.

Nun hat Goetz[1]) eine Anordnung zur Züchtung von Einzelkristallen angegeben, die im Sinne seiner Vorstellung von der Wirkung von Kräften auf die Lage der kristallographischen Achsen[1]) nur als eine logische Abänderung der Methode von Bridgman erscheint. Er bringt nämlich den Stab und damit den Ofen einfach in horizontale Lage. Diese Anordnung haben wir hier in modifizierter Form übernommen. Wir benutzen eine Weckeruhr, die ein dünnes Garn auf eine kleine Spule aufwickelt, die auf die Achse des Minutenzeigers aufgesetzt ist; ihr Durchmesser bestimmt die Wachstumsgeschwindigkeit. Dieser Faden zieht einen auf zwei Silberstahlstangen leicht beweglichen Wagen, der an einem Gestell den kleinen Ofen trägt, über ein Glasrohr hinweg, in dem der Kristall in seiner Gußform liegt. Man kann das Wachstum in neutralem Gase oder im Vakuum vor sich gehen lassen. Die ganze Apparatur ist auf einer optischen Bank angebracht und so bequem justierbar. Wider Erwarten war es aber auch mit dieser Goetzschen Anordnung nicht möglich, Zinkkristalle mit kleinem Achsenwinkel herzustellen. Wir führen das darauf zurück, daß das verwendete Metall (chemisch reines Zink von Merck) nicht genügend frei von Beimengungen war, da man dehnbare Stäbe (kleine Achsenwinkel) nur aus sehr reinem Zink erhalten kann[2]).

---

[1]) Alexander Goetz, Phys. Rev. **35**, 193, 1930. — [2]) H. Mark, M. Polanyi u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **12**, 60, 1923.

Bestimmung der Orientierung. Zur Bestimmung der Lage der kristallographischen Hauptachsen in Kristallstäben dienen hauptsächlich Messungen des spezifischen elektrischen Widerstandes und der Wärmeausdehnung. Fehlerquellen bilden dabei unter Umständen schon ganz geringe Verunreinigungen einzelner Stäbe und Unterschiede im Reinheitsgrad der verwandten Metalle, wenn man die Leitfähigkeits- oder Ausdehnungswerte von Stäben verschiedener Orientierung für das betreffende Metall von anderen Autoren übernimmt. Da ich in der Hauptsache Zinkkristalle untersucht habe, war es mir möglich, deren Kristallflächen durch Spalten oder Reißen freizulegen. Es ist dann leicht, die Orientierungsbestimmung mit Hilfe eines Goniometers durchzuführen. Noch einfacher ist sie folgendermaßen: die Spaltfläche oder (bei Cadmium und Zinn) eine Gleitlinie wird mit einem Durchmesser eines Kreises zur Deckung gebracht, der eine Gradeinteilung trägt. Der Winkel, den die Stabachse mit diesem Durchmesser bildet, ist gleich dem Komplement des Achsenwinkels φ. Die Genauigkeit von etwa $\pm 1^0$ dürfte sich mit der anderer Methoden messen können; die frappante Einfachheit gibt ihr im Fall gut ausgebildeter und großer Individuen den Vorzug. Es wird also beim Cadmium vorausgesetzt, daß die Gleitebenen identisch sind mit der hexagonalen Basisfläche. Gleitungen entstehen schon bei ganz geringen Verformungen, die für unsere Untersuchungen ohne Bedeutung sind, zumal sie beim Cadmium nur durch Translation erfolgen, so daß das Kristallgitter nicht verzerrt wird[1]). Man ist beim Cadmium auf die Ausmessung dieser Gleitebenenspuren, die die Basis darstellen, angewiesen, da Cadmium auch bei tiefen Temperaturen keine Spaltflächen liefert. Auch beim Zinn treten Ellipsen als Gleitebenenbilder auf, dagegen keine Bruchflächen.

Es gelingt nun allerdings bei Zink, durch Reißen und Spalten auch andere Flächen freizulegen[2]). Als Kriterium für die Basis dient dann die leichteste Spaltbarkeit, was im allgemeinen gleichbedeutend ist mit geringster Bruchfestigkeit. Diese Brucherscheinungen werden jedoch durch kritische Normal- und Schubspannungen geregelt. Nach Schmid[3]) reißt (bei -185^0C) die Basis (0001) unter einer Normalspannung, die nur den zehnten Teil derjenigen beträgt, unter der die Prismenfläche (1010 bzw. $10\bar{1}0$) reißt. Das ist verständlich, da man ja stets findet, daß die mit Gitterpunkten dichtest besetzten Ebenen sich durch geringsten Zusammenhalt (mit gleich-

[1]) Bruce Chalmers, Phil. Mag. (7) **14**, 612, 1932. — [2]) Siehe z. B. Landolt-Börnstein, 1. Ergänzungsband, S. 37. — [3]) E. Schmid, Proc. Int. Congress Applied Mechanics, Delft, 1925, S. 342; M. Georgieff u. E. Schmid, ZS. f. Phys. **36**, 759, 1926.

artigen Ebenen) auszeichnen, sei es wie hier durch geringste Reißfestigkeit, sei es durch geringste Schubfestigkeit beim Gleitvorgang, sei es durch leichteste Spaltbarkeit. Man kann infolgedessen bei genügender Übung auch bei Zink die Basisfläche gut herausarbeiten und so die Winkelbestimmung durchführen.

Ergebnisse und Diskussion. Zunächst wurde zur Kontrolle der Versuchsanordnung und zur Nachprüfung der Ergebnisse von Röhrich die Reproduktion einer seiner Kurven versucht. Zu diesem Zweck wurde ein schon von Röhrich untersuchter Silberstahlstab von 450,5 mm Länge und 6 mm Durchmesser ausgemessen. Fig. 2 enthält die Röhrichsche Kurve und meine durch • bezeichneten Meßwerte.

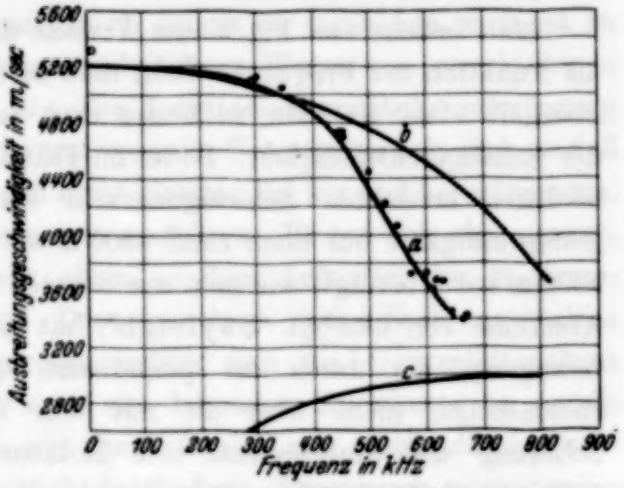


Fig. 2. Silberstahlstab:
Länge 450,5 mm. Durchmesser 6 mm.
a Longitudinalgeschwindigkeit nach Röhrich (neue Bestimmungen durch Punkte bezeichnet).
b Longitudinalgeschwindigkeit nach Rayleigh berechnet.
c Transversalgeschwindigkeit.

Man sieht, daß die Übereinstimmung ausgezeichnet ist. Daß die von mir erhaltenen Geschwindigkeitswerte durchweg um 1 bis 2% höher liegen als die von Röhrich, hat sicherlich seinen Grund in einer geringen Abnahme der Stabdicke, die durch Polieren — der Stab war durch längeres Liegen etwas angerostet — bedingt war. Die Dicke betrug infolgedessen bei meinen Messungen nur noch 5,9 mm. Es war mir möglich, die Kurve von Röhrich, der bis zu einer Frequenz von 650 kHz gekommen war, zu noch etwas höheren Frequenzen (685 kHz) zu verfolgen. Die untere Grenze, die bei meinen Stäben bei etwas unter 50 kHz liegt, ist durch den Aufbau des elektrischen Senders wesentlich bedingt. Zur Sicherung unserer Ergebnisse wurden die Longitudinalgeschwindigkeiten im Hörbereich für alle untersuchten Stäbe (aus Biegungsschwingungen) bestimmt. Diese Werte sind in den Diagrammen als ○ angegeben.

Auch die obere Grenze der Messungen an dem Silberstahlstab ist eine Intensitätsfrage. Die Ursache für die Schwächung der Anregung ist in diesem Fall nicht mit Sicherheit zu erkennen. Unsere Apparatur liefert

bis zu $2 \cdot 10^6$ Hertz herauf elastische Schwingungen, wie aus Schallbeugungsversuchen (Methode Debye-Sears) hervorgeht. Der Stab selbst muß also der Ausbreitung der ultraakustischen Schwingungen einen mit der Frequenz wachsenden Widerstand entgegensetzen. Die Dämpfung durch innere Reibung mag in der Hauptsache schuld sein, denn die dissipative Wirkung anderer Dämpfungsarten (wie Ausstrahlung, äußere Reibung durch Mitnehmen der an den Stab angrenzenden Luftmassen) ist daneben als praktisch verschwindend zu schätzen.

Man ersieht aus Fig. 2 den Verlauf der Longitudinalgeschwindigkeit als Funktion der Frequenz. Geht man zu schnelleren Schwingungen über, oberhalb etwa 100 kHz, so findet man bald eine sehr starke Abnahme der Schallgeschwindigkeit. So ist im Fall unseres Silberstahlstabes bei der höchsten erreichten Schwingungszahl von 685 kHz die Longitudinalgeschwindigkeit nur noch rund 3300 m sec^{-1}, während sie im Hörbereich 5200 m sec^{-1} beträgt, wie man aus unserer Kurve entnimmt. Das ist eine Abnahme von 36,5%! Rayleigh[1]) hat die kinetische Energie der Querbewegung, die durch die periodische Querkontraktion entsteht, berücksichtigt, nicht aber die mit den Winkeländerungen verbundene Scherung der Stabelemente und Rotation der Stabquerschnitte. Mit Hilfe der dadurch gewonnenen Rayleighschen Dickenkorrektion ist die Longitudinalgeschwindigkeit, die danach von der Wellenlänge und dem Verhältnis von Durchmesser zu Länge des Stabes abhängig ist, für den Silberstahlstab berechnet und ebenfalls in Fig. 2 eingetragen. Der Einfluß anderer Korrektionen ist neben der durch die seitliche Bewegung verursachten praktisch ohne Einfluß. Man sieht, daß man mit Hilfe dieser Korrektion die experimentelle Kurve bis etwa 350 kHz befriedigend darstellen kann. Bis etwa 100 kHz ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit konstant. Oberhalb 350 kHz ist die Rayleighsche Korrektion für den Stahlstab nicht mehr brauchbar, d. h. wenn das Verhältnis d/λ von Dicke des Stabes zu akustischer Wellenlänge über 0,4, wie es etwa 350 kHz entspricht, hinauswächst. Beim Überschreiten dieses Wertes werden die Unterschiede zwischen Theorie und Experiment rasch größer und der Charakter der experimentellen Kurve wird ein ganz anderer. Während die Abhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von der Frequenz nach Rayleigh durch eine Parabel dargestellt wird, liefert das Experiment zunächst oberhalb 350 kHz einen wesentlich steileren Abfall, der jedoch bei noch höheren Frequenzen wieder flacher wird.

---

[1]) Lord Rayleigh, Theorie des Schalles, Bd. 1, S. 265.

Die im unteren Teil von Fig. 2 sichtbare Kurve läßt sich bei tieferen Frequenzen durch eine aufsteigende Parabel wiedergeben; die entsprechenden Schallgeschwindigkeitswerte müssen also Biegewellen zugeordnet werden. Für deren Geschwindigkeit findet man ja, solange die Wellenlängen größer als der Stabdurchmesser sind, Proportionalität mit der Wurzel der Frequenz[1]). Es scheint aus Fig. 2 hervorzugehen, daß sich die Kurven der Dehnwellen- und der Biegewellengeschwindigkeit nicht schneiden, sondern daß sie stetig ineinander einmünden. Aus kopplungstheoretischen Vorstellungen heraus, über die später noch einiges zu sagen sein wird, ist zu erwarten (und auch auf optischem und anderen Wegen von verschiedenen Forschern festgestellt), daß mit der longitudinalen Dickenschwingung des Quarzes auch Schwingungen transversaler Natur gekoppelt sind, so daß in Wirklichkeit die Plattenebenen nicht planparallel hin und her schwingen, sondern kompliziertere Schwingungen ausführen. Es hat sich aber gezeigt, daß jedenfalls der Quarz nicht allein an dem Auftreten der Biegungsschwingungen schuld sein kann. Denn man kann ja den Stab unmittelbar zu Biegungsschwingungen anregen, indem man die Quarzplattenebene parallel der Stabachse macht, wozu eine besondere Anordnung hergestellt wurde. In diesem Fall bekommt man oft eine rein longitudinale Staberregung neben der hauptsächlich bei tieferen Frequenzen eintretenden Quererregung, und noch öfter eine Überlagerung longitudinaler und transversaler Wellen. Solche und ähnliche Versuche führen zu dem Schluß, daß der Quarz allein nicht für diese gemischte Erregung der Stäbe verantwortlich gemacht werden kann. Das ist auch schon aus dem Grunde unwahrscheinlich, weil die Schallschwingungen des Quarzes durch das Schalteröl auf den Stab übertragen werden. Dieses besitzt nur kleine Viskosität und wird infolgedessen nur in geringem Maße in der Lage sein, Druckkomponenten senkrecht zur Ausbreitungsrichtung dem Stabe zuzuleiten. Läßt man einmal den Stab möglichst tief in das schwingende Öl eintauchen, das andere Mal nur so weit, daß er gerade noch in der Gummidichtung gehalten wird, dann ist zweifellos im ersten Fall die Transversalerregung stärker; daß sie aber im zweiten Fall nicht vollkommen verschwindet, läßt doch schließen, daß auch das Öl allein nicht das Auftreten der transversalen Störschwingungen veranlaßt. Eine direkte Erregung dadurch, daß man Stab und Quarz miteinander verkittet, ist, wie schon Röhrich zeigte, unvorteilhaft wegen der starken Interferenzstörungen, die dann auftreten. Da also weder der Schwingquarz, noch der Schalleiter die Biegungsschwingungen des Stabes allein erzeugen können, wird man

[1]) L. Cremer, Berl. Ber. 1934, S. 2.

dazu geführt, die Ursache für ihr Auftreten beim Stab zu suchen. Es gibt schon eine ganze Reihe von Untersuchungen, die zeigen, wie schwer es ist, reine longitudinale Wellen in Stäben zu erzeugen. Es sei nur eine Arbeit an dieser Stelle erwähnt, eine theoretische Untersuchung von Ruedy[1]). Er entwickelt die Anschauung, daß Longitudinalschwingungen und Radialschwingungen miteinander gekoppelt sind. Es wird also hier schon die Vermutung ausgesprochen, daß im Stab eine innere Resonanz zwischen Axial- und Radialschwingungen eintritt, so daß die Stabform von ausschlaggebender Bedeutung für die gemessene Ausbreitungsgeschwindigkeit ist. Giebe und Blechschmidt[2]) blieb es vorbehalten, diese Grundidee weiter auszubauen. Sie gingen bei der Aufstellung einer neuen Theorie der Longitudinalschwingungen von Stäben beliebiger Dicke von der Vorstellung aus, daß mit den Dehnungsschwingungen in der Längsrichtung vermöge der Querkontraktion Dehnungsschwingungen der Querschnitte gekoppelt sind. Dieses Problem behandeln Giebe und Blechschmidt mit Hilfe der Theorie gekoppelter resonierender Schwingungssysteme. Die Rechnung liefert eine Bestimmungsgleichung für die beobachteten unharmonischen Frequenzen F, die in F^2 quadratisch ist und daher für jede Ordnung zwei Frequenzen F, d. h. zwei Serien von Eigenfrequenzen liefert. Die Eigenfrequenzen der Serie I sind sämtlich kleiner, diejenigen der Serie II größer als die (erste) Radialfrequenz. In einem gewissen Frequenzbereich zwischen beiden Serien ist eine „tote Zone" vorhanden, in der theoretisch bei gegebenem Radius Dehnungsschwingungen unter keinen Umständen auftreten können, wie man auch Stablänge oder Ordnungszahl wählen mag. Man kann diese Erscheinungen als Frequenzabhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit v longitudinaler Wellen im Ultraschallgebiet deuten. Ich habe für einen Polykristall aus Zink auf diese Weise v berechnet (unter der Annahme: Querkontraktionszahl = 0,30) und in Fig. 3 mit eingezeichnet. Dieser Stab zeigt die für gegossene Stäbe charakteristische Radialsymmetrie. Die Geschwindigkeit nimmt vom Wert $\sqrt{E/\varrho}$ mit wachsender Frequenz zunächst langsam, dann immer schneller ab, und zwar bis auf Null an der unteren Grenze der toten Zone und bleibt in deren Bereich Null. Kurz oberhalb dieser Zone hat v außerordentlich hohe Werte, die zunächst sehr schnell, dann immer langsamer abnehmen bis auf den konstanten Betrag $\sqrt{E/\varrho\,(1-\mu^2)}$ bei den höchsten Ordnungen von Serie II, der höher liegt als der Wert der Schallgeschwindig-

[1]) R. Ruedy, Canad. Journ. Res. **5**, 149, 1931. — [2]) E. Giebe u. E. Blechschmidt, l. c.

keit im Hörbereich. (Der zweite Ast fällt nicht mehr in die Zeichnung der Fig. 3 herein.) Innerhalb der toten Zone haben wir hiernach ein Gebiet anomaler Dispersion, in dem die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einen Sprung erleidet.

Giebe und Blechschmidt haben ihre Theorie auch einer experimentellen Prüfung unterzogen. An Rohren stimmt sie sehr gut, schlechter bei Stäben, weil wesentlich mehr Eigenschwingungen auftreten als nach der

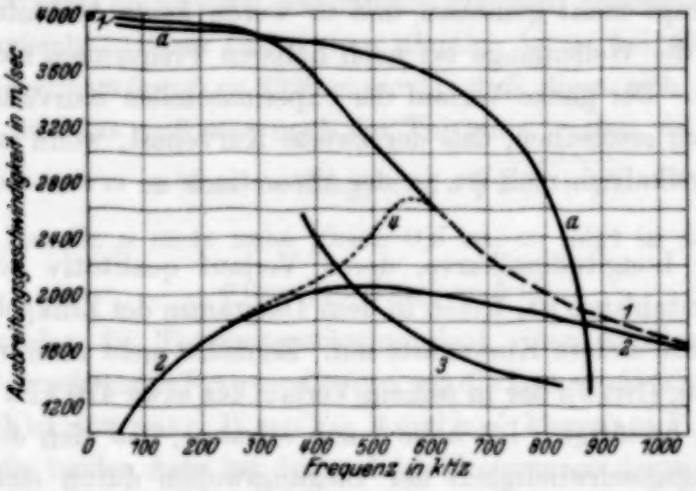


Fig. 3. Zinkpolykristall: Länge 414,5 mm. Durchmesser 3,25 mm.
a Longitudinalgeschwindigkeit nach Giebe und Blechschmidt berechnet.
1, 2, 3, 4 Geschwindigkeit verschiedener Schwingungsarten in Abhängigkeit von der Frequenz.

Theorie zu erwarten sind, sogar in der toten Zone. Auch sie mußten also die Feststellung machen, daß es bei Stäben unmöglich ist, bei höheren Frequenzen reine Longitudinalschwingungen zu erzeugen[1]). Im übrigen finden sie ihre Theorie auch bei Zylindern in ausgezeichneter Weise bestätigt, soweit sie die Eigenfrequenzen der Serie I bis zur Resonanz zwischen axialen und radialen Schwingungen betrifft. Jenseits der Resonanz, im Gebiet der Serie II, ließ sich ihre Formel nicht nachprüfen, weil sich dort Einflüsse geltend machten, die im Ansatz ihrer Theorie nicht enthalten sind. Ihre Frequenzformel vermochte auch die beobachtete Reihe der Eigenfrequenzen eines Kristalls, eines Quarzzylinders, dessen Achse parallel der elektrischen Achse orientiert war, sehr gut darzustellen, obwohl die Formeln isotrope Körper voraussetzen.

[1]) E. Giebe u. A. Scheibe (Ann. d. Phys. **9**, 93, 1931) haben an Quarzstäben ebenfalls Störschwingungen beobachtet; ihr Charakter konnte nach Angabe der Autoren nicht als transversal bezeichnet werden. R. W. Wood u. A. L. Loomis, Phil. Mag. (7) **4**, 417, 1927 sowie S. J. Sokoloff, Elektr. Nachr.-Techn. **6**, 454. 1929 vermochten überhaupt nur Biegeschwingungen, nicht aber Dehnschwingungen zu beobachten.

Zu Fig. 3 ist noch folgendes zu sagen. Zunächst sieht man den qualitativen Unterschied der nach Giebe und Blechschmidt berechneten Longitudinalkurve gegenüber einer Rayleigh-Kurve, wie sie Fig. 2 zeigte. Der Abfall bei höheren Frequenzen ist nach Giebe und Blechschmidt viel steiler. Die Übereinstimmung mit meinen Messungen ist wieder nur bei tiefen Frequenzen bis etwa 300 kHz befriedigend, darüber hinaus ist die Theorie mit dem Experiment unvereinbar. Punkte der Serie II wurden überhaupt nicht gemessen und es wurde keine Andeutung dafür gefunden, daß die Wellenlänge bei noch höheren Frequenzen nicht weiter stetig abnimmt. Der ganze Verlauf der experimentellen Kurve läßt es als unwahrscheinlich erscheinen, daß der zweite Kurvenast, wenn er wirklich bei Stäben physikalisch reell ist, in der theoretisch zu erwartenden Form auftritt.

Außer der Longitudinalkurve, deren Verlauf qualitativ der gleiche wie beim Silberstahlstab ist, treten in dem Diagramm des Zinkpolykristalls noch verschiedene andere Kurvenäste auf. Zunächst sieht man wieder den Transversalzweig (Nr. 2), der in seinem Verlauf bis etwa 470 kHz durchaus die Erwartung bestätigt. Ich habe schon erwähnt, daß sich der Verlauf der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Biegungswellen durch eine Parabel darstellt, da sie mit der Wurzel aus der Frequenz anwächst. Mit abnehmendem Werte des Verhältnisses λ/d, d. h. mit wachsender Frequenz weicht die Kurve immer mehr von der Parabelform ab und nähert sich dem (theoretisch) konstanten Wert der Transversalgeschwindigkeit, ohne ihn jedoch zu erreichen[1]). Bei 470 kHz ist mit 2050 m sec^{-1} die höchste Geschwindigkeit der Biegewellen gemessen, die tiefer liegt als der zu erwartende Wert, der sich mit $\mu = 0{,}33$ zu 2390 m sec^{-1} berechnen läßt. Daß die Kurve dann nicht weiterhin horizontal verläuft, sondern mit wachsender Frequenz abfällt, kann man sich vielleicht mit einer durch die zunehmende innere Dämpfung der Schallwellen[2]) bewirkten Abnahme der Schallgeschwindigkeit verständlich machen. Es sieht auch durchaus so aus, wie wir schon beim Stahlstab vermutet hatten, und das zeigen auch meine übrigen Kurven, als ob bei den höchsten Frequenzen Longitudinal- und Transversalkurve stetig ineinander liefen, so daß es nach dem Experiment sinnlos erscheint, bei solch hohen elastischen Frequenzen Longitudinal- und Transversalgeschwindigkeiten in Stäben zu unterscheiden. Diese übrigbleibende Geschwindigkeit scheint mit der Geschwindigkeit von Schubwellen in räumlich allseitig ausgedehnten Körpern identisch zu sein, die aber nicht konstant bleibt, sondern mit wachsender Frequenz kleiner wird.

[1]) Vgl. H. Doerffler, ZS. f. Phys. **63**, 30, 1930. — [2]) L. Cremer, l. c.

Außer dem Transversalast und dem Longitudinalast sieht man in Fig. 3 noch zwei weitere Äste. Der eine gleicht in seinem Verlauf einigermaßen dem Longitudinalast, ist jedoch in Fig. 3, im Gegensatz zu anderen Versuchsreihen, nur unvollkommen ausgebildet. Daraus, daß das Dispersionsgesetz offenbar ganz ähnlich ist wie für die Dehnungswellen, kann man vielleicht schließen, daß es sich um Torsionsschwingungen handelt, um so mehr, wenn man für einen begrenzten Frequenzbereich (etwa zwischen 450 und 700 kHz) die zu einer bestimmten Frequenz gehörigen Geschwindigkeiten vergleicht. Dann findet man nämlich [etwa bei 450 kHz: v (tors) $= 2100\ \mathrm{m\,sec^{-1}}$, v (long) $= 3320\ \mathrm{m\,sec^{-1}}$], daß diese sich etwa wie 5 : 8 verhalten, und das muß man nach der Theorie erwarten, da sich verhalten:

$$v\ (\mathrm{tors}) : v\ (\mathrm{long}) = 1 : \sqrt{2\,(1+\mu)}.$$

Weil für Metalle μ stets nahe gleich 0,3 ist, so folgt in der Tat:

$$v\ (\mathrm{tors}) : v\ (\mathrm{long}) = 5 : 8.$$

Es würde also die Torsionsgeschwindigkeit einen ähnlichen abfallenden Verlauf bei wachsender Frequenz zeigen wie die Longitudinalgeschwindigkeit. Bedenklich ist nur, was z. B. aus Fig. 4 und noch klarer aus Fig. 6 hervorgeht, daß sich die beiden Äste bei den tiefsten Frequenzen demselben Grenzwert (der Longitudinalgeschwindigkeit) nähern; das ist ohne besondere Annahmen schwer verständlich. Auch bei den höchsten Frequenzen laufen sie möglicherweise ineinander.

Eine Erklärung für den vierten Ast zu suchen, ist ebenfalls nicht leicht. Vielleicht ist er auf eine besonders starke Koppelung etwa zwischen Transversal- und Longitudinalschwingungen oder auch zwischen Torsions- und Longitudinalschwingungen zurückzuführen. Eine kritische Koppelung zwischen den beiden letztgenannten Schwingungsarten könnte auch den unerwartet steilen Anstieg des Astes 3 bei tieferen Frequenzen verursachen. Ich kann nicht mit Sicherheit behaupten, daß der vierte Ast eine physikalische Bedeutung hat. Man muß bedenken, daß sich von einer gewissen Frequenz an (etwa 400 kHz in Fig. 3) meist alle diese Schwingungen überlagern. In den oft nur kurzen Gebieten, wo sich die Knotenlinien einigermaßen gut ausbildeten, galt es, zwei, manchmal drei verschiedene Halbwellenlängen voneinander zu trennen und herauszulesen, worunter die Meßgenauigkeit natürlich stark leidet. Manchmal liegen auch die Knotenlinien schräg gegen den Stab, wobei Messungen meist unmöglich sind. Trotz allem schien es mir wünschenswert zu sein, wenigstens einmal den Versuch zu machen, diese komplizierten Erscheinungen zu klären, die bei höheren Frequenzen in schwingenden Stäben auftreten. Diese Überlagerung

tritt etwa bei der Frequenz ein, wo sich die Kurven der Torsions- und der Biegungsschwingungen schneiden, was meist identisch ist mit dem Maximum der Biegungsschwingungskurve; nachher liegt, wie man sieht, die Transversalgeschwindigkeit über der Torsionsgeschwindigkeit. Bei tieferen Frequenzen ist dagegen fast immer nur entweder die Biegungsschwingung oder die Torsionsschwingung oder die Longitudinalschwingung ausgebildet. Welche Schwingungsart sich gerade durchsetzt, hängt natürlich von dem Verhältnis der jeweiligen Wellenlänge zur Stablänge ab. In dem Frequenzgebiet des vierten Astes überlagern sich also fast stets verschiedene Wellenbilder, wobei diese Wellenzüge von fast gleicher Wellenlänge sind. Infolgedessen könnte es wohl möglich sein, daß man oft unfreiwillig eine Mittelung der akustischen Wellenlänge vollzieht, die dann einen solchen vierten Ast vortäuschen könnte. Man muß also sagen, daß dieser vierte Ast nur mit Vorbehalt als reell bezeichnet werden kann, und daß die Ungenauigkeit oberhalb der Berührungsstelle von Torsions- und Transversalkurve erheblich größer ist als unterhalb, wo sie 1% wohl kaum überschreitet, abgesehen von dem Gebiet der tiefsten Längsschwingungen (2 bis 3%).

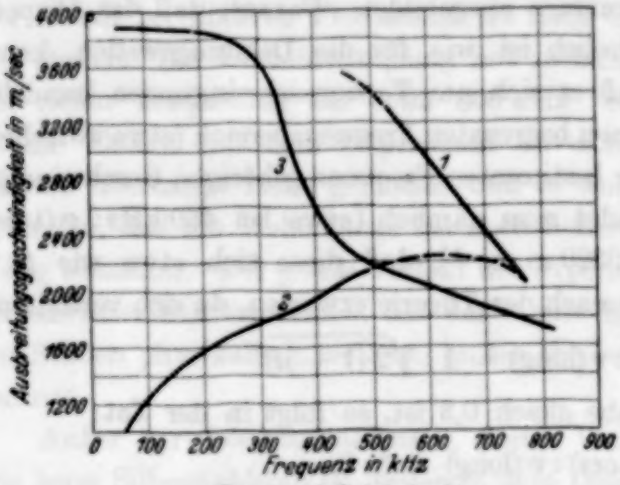


Fig. 4. Zinkeinkristall:
Länge 324 mm. Durchmesser 3,1 mm.

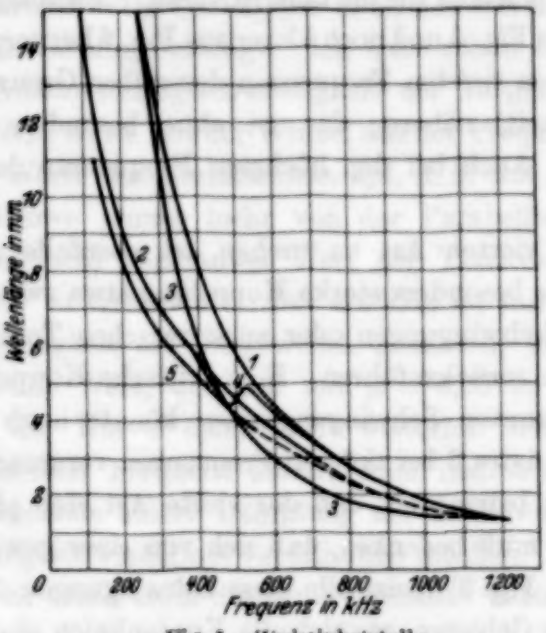


Fig. 5. Zinkeinkristall:
Länge 248 mm. Durchmesser 3,6 mm.
1, 2, 3, 4, 5 Wellenlängen verschiedener Schwingungsarten in Abhängigkeit von der Frequenz.

Auch bei *Einzelkristallen* treten alle diese Äste auf. Ein Beispiel dafür zeigt Fig. 4 für den Zinkkristall Nr. VI. Gewisse geringfügige Verlagerungen der einzelnen Kurvenäste gegeneinander liegen bei diesen Frequenzen im Bereich der Möglichkeit. Immerhin dürfte der qualitative Verlauf mit all seinen Überschneidungen und Berührungen gesichert sein, von dem Fig. 5 ebenfalls einen guten Überblick gibt, wo (für Zn II) die Wellenlängen als Funktion der Frequenz aufgetragen sind. Die obere Grenze der Messungen ist bei meinen Zinkkristallen durch das Versagen der Staubmethode gegeben, weil schließlich die akustische Halbwellenlänge so klein wird, daß sie sich in dem Staub nicht mehr ausbildet. Bei Zn II (Fig. 6) beträgt die Abnahme der Longitudinalgeschwindigkeit bei 1000 kHz (1600 m sec^{-1}) gegenüber der bei 50 kHz (3900 m sec^{-1}) rund 60%, und dem entspricht eine Abnahme der Wellenlänge von etwa 80 auf etwa 1,6 mm.

Das Auftreten all dieser verschiedenen Schwingungstypen ist bei Kristallstäben gar nicht unwahrscheinlich. Einmal sind ja, wie wir sahen, die Longitudinalschwingungen schon beim isotropen Stab mit Dehnungsschwingungen des Querschnitts gekoppelt, d. h. mit Transversalschwingungen des Stabes. Andererseits sind nach der Voigtschen Theorie mit Biegungen anisotroper Stäbe stets auch Drillungen verknüpft, wenn die Orientierungen der Stäbe nicht gewisse ausgezeichnete sind. In der Tat treten bei den Einzelkristallen aus Zink im Gegensatz zu den Polykristallen, von denen ich zwei ausgemessen habe, die von mir als Torsionsschwingungen gedeuteten Kurvenäste auffallend gut ausgebildet auf. Allerdings findet man auch einmal in einem Röhrichschen Diagramm[1]) einige Punkte. die eine Andeutung eines dritten Astes sein könnten. Röhrich versuchte diese Punkte jedoch, die er also an einem Polykristall erhielt, als resonierende Dickenschwingung zu erklären, da er fand, daß die halbe Wellenlänge in diesem Bereich etwa gleich dem Stabdurchmesser war.

Im übrigen ist das Aussehen aller (hier nur zum Teil wiedergegebenen) Diagramme für die Einkristalle aus Zink qualitativ genau das gleiche. Aus demselben Grunde ist auch die Wiedergabe der Resultate an Cadmium und Zinn unterblieben. Nur eine Komplikation kann noch auftreten, wie man sie z. B. an Fig. 6 sieht. Parallel zum Transversalast läuft in einem gewissen Frequenzgebiet ein weiterer (fünfter) Ast, dessen Entstehung sich folgendermaßen erklärt. Der Durchmesser dieses Stabes, der im Mittel zu 3,6 mm gemessen ist, ist nicht genau kreisförmig, sondern

[1]) K. Röhrich, l. c., Fig. 4, S. 823.

schwach elliptisch; er schwankt in verschiedenen Richtungen zwischen zwei Extremwerten, die um etwa 0,35 mm differieren. Nun sind aber die Transversalgeschwindigkeiten von der Stabdicke in der Hauptschwingungsebene abhängig, so daß je nach der Einspannung des Stabes die Wellenlänge, die sich auf dem Stab markiert, etwas verschieden ausfällt. Die verschiedenen

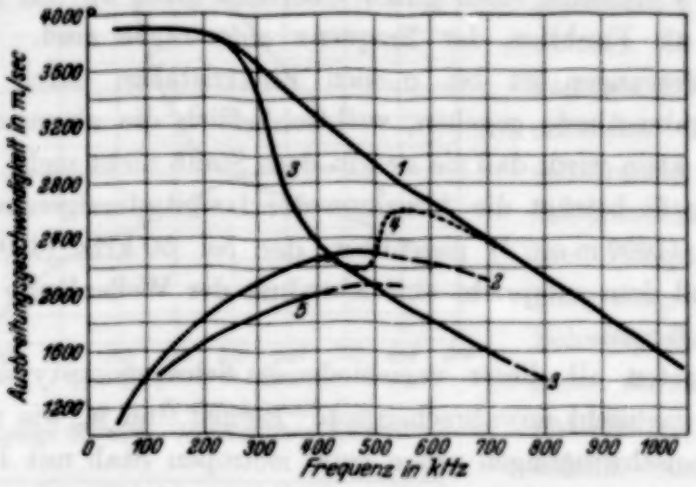


Fig. 6. Zinkeinkristall: Länge 248 mm. Durchmesser 3,6 mm.

Trägheitsradien des Querschnitts und nicht irgendein Struktureffekt rufen also diese Aufspaltung des Biegungsschwingungsastes hervor[1]).

Zur Überprüfung des einwandfreien Arbeitens der ganzen Anordnung wurden an einem Zinnkristall einige Versuche angestellt: Die Messungen an diesem (genau kreisförmigen) Stab fielen immer gleich aus, wenn man ihn um seine Achse drehte. Die Stärke der Anregung des Quarzes verändert die gemessene Schallgeschwindigkeit nicht, entsprechend dem im Hörbereich schon lange bekannten Gesetz, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Schallwellen cet. par. bei in weiten Grenzen verschiedener Schallintensität dieselbe ist. Die Schallgeschwindigkeit ist von der Dicke der Ölschicht zwischen Quarz und Stab unabhängig, nur ist bei dicker werdender Ölschicht eine stärkere Erregung des Quarzes nötig. Auch die Neigung der Stabendfläche gegen den Schallstrahl ist ohne Einfluß.

Eine Zerstörung der Einkristallstruktur unter dem Einfluß der Ultraschallwellen ist unwahrscheinlich, denn es handelt sich ja nicht um eine längere einseitige Deformation, sondern um wechselnde Deformationen kleiner Amplitude und hoher Frequenz.

Die Voigtsche Theorie liefert für hexagonale Kristalle Elastizitätsmoduln, die richtungsabhängig sind und sich zwischen zwei Extremwerten,

[1]) Siehe dazu auch E. Goens, Ann. d. Phys. **15**, 455, 1932.

$E_{\parallel}$ und $E_{\perp}$ zur Hauptachse, bewegen. Grüneisen und Goens[1]) haben die Voigtschen Formeln an Zink- und Cadmiumkristallen verschiedener Orientierung nachgeprüft. Sie haben mit Hilfe der freien Transversalschwingungen die Elastizitätsmoduln gemessen und mit der Formel $\sqrt{E/\varrho}$ die Schallgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Richtung im Kristall berechnet. Unsere Cadmiumkristalle fügen sich der Grüneisen-Goensschen Kurve gut ein, dagegen liegen die Schallgeschwindigkeiten unserer Zinkkristalle gegenüber Grüneisen und Goens systematisch tiefer. Das führen wir auf die schon erwähnten Beimengungen unseres Zinks zurück, da Verunreinigungen die Elastizitätsmoduln verkleinern[2]). (Zwillingsbildung und nennenswerte Verletzungen der Kristalle dürften ausgeschlossen sein.)

Zusammenfassung der Ergebnisse. Die Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeiten von der Frequenz ist für Zink, Cadmium und Zinn qualitativ die gleiche. Die auf den Hörbereich extrapolierten Werte der Longitudinalgeschwindigkeit stimmen mit den dort bekannten überein.

Bei größerer Dicke der Stäbe setzt der Abfall der Longitudinal- und Torsionskurven schon bei tieferen Frequenzen ein, während die Transversalkurven zu höheren Werten ansteigen. Die Transversalgeschwindigkeit, gegen das Produkt aus Frequenz und Stabdicke aufgetragen, ergibt für alle etwa gleichlangen Zinkstäbe angenähert dieselbe Kurve.

Der Charakter der Dispersionskurven des Zinks wird durch die Kristallstruktur nicht wesentlich geändert, wenn man davon absieht, daß die Torsionsäste bei Einzelkristallen offenbar besser ausgebildet sind.

Bei *tiefen Frequenzen* (bei meinen Stäben etwa bis 350 kHz) führen Stäbe, trotzdem die Erregung sicherlich vorwiegend longitudinal ist, entweder Longitudinal- oder Torsions- oder Biegungsschwingungen aus, wobei das Auftreten der einzelnen Schwingungsarten von der Frequenz abhängt. Treten, was selten der Fall ist, zwei Schwingungstypen gleichzeitig auf, etwa eine Dehnungs- und eine Scherungsschwingung, so genügt meist eine geringe Verstimmung des elektrischen Kreises, um eine von beiden zum Verschwinden zu bringen.

Bei *höheren Frequenzen* aber (und zwar etwa von der Frequenz an, wo die Biegungsgeschwindigkeit ihr Maximum erreicht hat) setzt eine derart starke Koppelung aller Schwingungsarten untereinander ein, daß es prak-

---

[1]) E. Grüneisen u. E. Goens, ZS. f. Phys. **26**, 235, 1924. — [2]) E. Grüneisen, ZS. f. Instrkde. **27**, 38, 1907.

tisch nicht mehr möglich ist, eine einzige Wellenart rein auf dem Stab abzubilden. Diese Überlagerungen treten schon bei Frequenzen auf, die wesentlich tiefer liegen als die (erste) Resonanzfrequenz zwischen axialen und radialen Schwingungen. Meine Messungen zeigen, daß für diese Koppelungserscheinungen der Einfluß der Struktur hinter dem der Form zurückstehen muß.

Eine Theorie, die den allgemeinen Schwingungszustand von Stäben in Abhängigkeit von der Frequenz vollständig wiederzugeben imstande wäre, steht noch aus. Aber auch die für einzelne Schwingungsarten aufgestellten Theorien zeigen bis heute nur eine mehr oder minder befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment. In der Arbeit wird diskutiert, inwieweit meine Messungen mit einzelnen Theorien übereinstimmen.

Weil die beobachtete Dispersion der Schallgeschwindigkeit ihre Ursache im wesentlichen nur in der äußeren Formgebung des untersuchten Materials hat, würde sie im unendlich ausgedehnten Medium nicht auftreten. Dafür tritt sie aber in jedem Material bei einer bestimmten Wahl der geometrischen Begrenzung zwangsläufig ein. Sie ist keine universelle Eigenschaft, sondern durch die Versuchsbedingungen (eben die Stabform) hervorgerufen. Zur Messung von Schallgeschwindigkeiten sind also Stäbe nur bei tiefen Frequenzen zu verwenden.

Herrn Prof. Dr. P. Cermak spreche ich für seine ständige liebenswürdige Unterstützung und Beratung meinen verbindlichsten Dank aus.

Gießen, Physikalisches Institut der Universität, 20. Oktober 1934.

Über ein klassisches Analogon des Elektronenspins.

Von **W. Wessel** in Jena.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. Oktober 1934.)

Die Bewegungsgleichungen der klassischen Elektronentheorie mit Einschluß der Strahlungsreaktion werden auf eine Form gebracht, in der sie sich mit denen der Diracschen Theorie des Elektrons vergleichen lassen. Man findet dabei auch für die Variablen des Spins ein klassisches Analogon.

§ 1. Einleitung und Inhaltsübersicht. Bei seiner Entdeckung durch Goudsmit und Uhlenbeck erschien der Elektronenspin als eine ganz neue, der klassischen Elektronentheorie fremde Erscheinung. Man konnte sich ihn wohl durch eine rotierende Ladung veranschaulichen, doch gab es in der klassischen Theorie nichts, was dazu Anlaß gegeben hätte, dem Elektron eine solche Rotation beizulegen. Daran änderte sich auch nichts durch die Arbeiten von Pauli und Dirac, die den Spin als neue dynamische Variable einzuführen lehrten. Man findet es zwar zuweilen so hingestellt, als wenn der Spin durch die Diracsche Theorie zu einer Art Scheingröße und bloßen Folge der relativistischen Kinematik geworden wäre, doch trifft das nicht den Sinn der Sache; denn der Spin ist auch bei Dirac durch vollkommen selbständige Variable mit eigenen Bewegungsgleichungen beschrieben, die nur bei bestimmten Darstellungen (zu denen auch die Spinorentheorie gehört) nicht in Erscheinung treten.

Ich möchte nun zeigen, daß es zu den Diracschen Variablen in der klassischen Theorie ein Analogon gibt und daß es wahrscheinlich möglich ist, den Spin als neuen Freiheitsgrad aus der klassischen Theorie abzuleiten. Die physikalische Größe, aus der er hervorgeht, ist die sogenannte Reaktionskraft der Strahlung; daß ihr Einfluß der Größenordnung nach meist wesentlich kleiner ist, als der der Spinkräfte, hat lediglich quantentheoretische Ursachen. — Mit einem „spin" im englischen Wortsinne hat die Erscheinung ebensowenig zu tun wie in der Diracschen Theorie.

Der Zusammenhang kann unabhängig von den Betrachtungen, die den Anlaß zu dieser Vermutung gegeben haben[1]), sehr einfach folgendermaßen ausgesprochen werden. Die Beeinflussung, die ein Elektron durch die bei seiner Bewegung ausgesandte Strahlung erfährt, läßt sich bekanntlich durch eine Kraft beschreiben, die zwischen zwei Zeitpunkten gerade so viel Energie verzehrt, wie das Elektron währenddessen bei seiner Bewegung durch Strahlung verlieren würde. Diese Kraft hängt von den Ableitungen

[1]) W. Wessel, ZS. f. Phys. **82**, 415, 1933. Vgl. den „Nachtrag".

der Koordinaten bis zur dritten ab; die Bewegungsgleichung eines Elektrons unter ihrem Einfluß ist also eine Differentialgleichung dritter Ordnung, und wenn man sie in ein System von Gleichungen erster Ordnung zerlegt, erhält man *drei* Reihen von unabhängigen Veränderlichen. Ihnen stehen in der Diracschen Theorie ebenfalls drei Veränderliche: die Koordinaten, die Geschwindigkeiten bzw. Impulse und die Spinvariablen gegenüber. Man kann nun die Veränderlichen in der klassischen Theorie so wählen, daß die Koordinaten den Koordinaten, die Geschwindigkeiten den Geschwindigkeiten und die Variablen der dritten Art (im wesentlichen) dem ungeraden Anteil des Operators der elektromagnetischen Polarisation des Diracschen Elektrons in ihren Bewegungsgleichungen entsprechen. Die Tatsache, daß das klassische System nicht konservativ und nicht kanonisch ist, während sich das Diracsche durch quantenmechanische Differentiation aus einer Hamilton-Funktion herleiten läßt, spricht sich dabei lediglich darin aus, daß eine in der klassischen Theorie reelle Konstante in der Diracschen Theorie rein imaginär wird. Ihr Wert ist ferner in den beiden Fällen um einen Zahlfaktor verschieden (die Feinstrukturkonstante), der durch den Übergang von e zu h hereinkommt und den schon erwähnten Unterschied in der Größenordnung zur Folge hat.

Da die Diracsche Gleichung gewisse mit der Strahlungsreaktion zusammenhängende Erscheinungen sicher nicht wiedergibt, kann die Korrespondenz auch rein formal unmöglich *vollständig* sein. In der Tat besteht in den Gleichungen für die *Geschwindigkeit* ein Unterschied in dem Sinne, daß hier die klassischen Gleichungen *mehr* Glieder enthalten, als die Diracsche Theorie ergibt. Der Spin ist also nur einem *Teil* der Strahlungskraft äquivalent. — Um keine Verwechslung mit der „Korrespondenz" ($h = 0$) aufkommen zu lassen, wollen wir immer von „Analogie" sprechen.

So einfach der formale Zusammenhang ist, so schwierig ist allerdings seine genaue, physikalische Interpretation. Wir begnügen uns vorläufig damit, die Analogie möglichst herauszuarbeiten. Das Erscheinen der Feinstrukturkonstanten in diesem Zusammenhange scheint neuerdings einer Erklärung nahe zu sein[1]). Durch das Auftreten der imaginären Einheit wird eine (Schrödingers „Zitterbewegung" nahestehende) periodische Bewegung der Quantenmechanik auf einen aperiodischen Vorgang der klassischen Theorie abgebildet. Dieser ist in erster Näherung *nicht* die

[1]) W. H. Furry u. J. R. Oppenheimer, Phys. Rev. **45**, 245, 1934; P. A. M. Dirac, Solvaykongreß 1933 (mir nicht zugänglich).

Abklingung infolge der Strahlungsdämpfung, sondern ein ganz anderer Bewegungstyp, der sich etwa als klassisches Analogon der Übergänge nach negativer Energie auffassen läßt. Die wirkliche Aufklärung des Zusammenhanges sollte einiges Licht und, wie wir besonders hoffen, eine erhebliche Vereinfachung in die noch recht dunkle und umständliche Quantenelektrodynamik bringen.

§ 2. Die klassischen Bewegungsgleichungen. Wir benutzen die Metrik mit imaginärer vierter Koordinate, schreiben also das Quadrat des Linienelements

$$\mathrm{d}s^2 = \mathrm{d}x^2 + \mathrm{d}y^2 + \mathrm{d}z^2 - c^2\,\mathrm{d}t^2. \tag{1}$$

Kovariante und kontravariante Vektoren brauchen nicht unterschieden zu werden; wir schreiben auch einfach $u_i u^i = u_i^2$. Statt mit der Bogenlänge s der Weltlinie werden wir lieber mit der Eigenzeit τ operieren, die durch

$$s = i\,c\,\tau \tag{2}$$

damit zusammenhängt. Die Vierergeschwindigkeit ist

$$\frac{\mathrm{d}\,x_i}{\mathrm{d}\,\tau} = u_i; \tag{3}$$

es gilt dafür nach (1)

$$u_i^2 = -c^2. \tag{4}$$

Die Reaktionskraft der Strahlung ist nach Abraham[1]) und v. Laue[2]) gegeben durch den Vierervektor

$$K_i^s = \frac{2}{3}\,\frac{e^2}{c^3}\left(\frac{\mathrm{d}^2 u_i}{\mathrm{d}\,\tau^2} - \frac{u_i}{c^2}\left(\frac{\mathrm{d}\,u_k}{\mathrm{d}\,\tau}\right)^2\right). \tag{5}$$

Die Bewegungsgleichung eines Elektrons unter ihrem Einfluß und unter der Einwirkung von Feldstärken F_{ik} ist

$$m\,\frac{\mathrm{d}\,u_i}{\mathrm{d}\,\tau} = -\frac{e}{c}\,F_{ik}\,u_k + K_i^s. \tag{6}$$

(m = Ruhmasse, e = Ladung). Die Kraft (5) beschreibt den Energieverlust bei Beschleunigung richtig unter der Voraussetzung, daß am Anfang und Ende des betrachteten Zeitintervalls die Beschleunigung Null ist und daß sie in der Zwischenzeit einen gewissen sehr großen, durch die räumliche Ausdehnung des Elektrons bestimmten Betrag nicht überschreitet; im wesentlichen folgt sie aber ganz unabhängig von bestimmten Modellvorstellungen direkt aus den Maxwellschen Gleichungen.

---

[1]) M. Abraham, Theorie der Elektrizität II, § 15. Leipzig 1914. — [2]) M. v. Laue, Verh. d. D. Phys. Ges. **6**, 838, 1908; Ann. d. Phys. (4) **28**, 436, 1909.

Gleichung (6) ist wegen (5) und (3) eine Differentialgleichung dritter Ordnung für die Koordinaten. Die dritte Ableitung ist freilich mit einem sehr kleinen Koeffizienten multipliziert und im allgemeinen nur eine „Störung", die man zunächst weglassen und nachher durch bekannte Größen ausdrücken kann. Wir wollen aber einmal den dritten Differentialquotienten wesentlich berücksichtigen und die Gleichung danach auflösen. Setzt man die Viererbeschleunigung gleich b_i:

$$\frac{\mathrm{d}\, u_i}{\mathrm{d}\, \tau} = b_i \tag{7}$$

und zur Abkürzung

$$\frac{e^2}{m c^2} = a \tag{8}$$

(„Elektronenradius"), so schreibt sich (6)

$$\frac{\mathrm{d}\, b_i}{\mathrm{d}\, \tau} = \frac{3 c}{2 a}\left(b_i + \frac{e}{m c} F_{ik} u_k\right) + \frac{u_i}{c^2} b_k^2. \tag{9}$$

Die Gleichungen (3), (7) und (9) zusammen mit der Bedingung (4) und der daraus folgenden, häufig zu benutzenden Gleichung

$$u_i b_i = 0 \tag{10}$$

bilden ein der Gleichung (6) äquivalentes System von Bewegungsgleichungen erster Ordnung für die Unbekannten x_i, u_i und b_i, von dem wir ausgehen wollen.

§ 3. Umformung der klassischen Bewegungsgleichungen. Die Einfachheit, mit der der Strahlungseinfluß in diese Gleichungen eingeht, verglichen mit der außerordentlichen Verwicklung, die er in der Quantenelektrodynamik macht, haben wohl schon jeden mit diesen Dingen Befaßten zu Überlegungen veranlaßt, ob nicht irgendeine direkte Übersetzung dieser Gleichungen in die Quantentheorie möglich wäre. Die schon hervorgehobene Unabhängigkeit von einem bestimmten Elektronenmodell scheint das geradezu zu *fordern*. Man glaubt gewöhnlich, daß es wegen der nichtkonservativen Natur der Strahlungskräfte ganz ausgeschlossen sei, da ja der Energiesatz durchweg der Quantenmechanik zugrunde liegt. Dieses Hindernis besteht aber bei der vierdimensionalen Formulierung durchaus nicht unmittelbar. Die Strahlungskraft (5) steht nämlich, wie nach (10) notwendig *jede* Beschleunigung, auf der Vierergeschwindigkeit senkrecht[1]). Die Gleichung (4) ist ja immer ein zeitfreies Integral der Bewegungsgleichungen — sie entspricht einfach der konstanten *Ruh*energie —

[1]) Man kann diese Eigenschaft direkt zu ihrer Herleitung benutzen, vgl. W. Pauli jr., Enzykl. d. math. Wiss. V, 19, § 32 ζ.

und die Frage ist nur *die*, ob sich die Variablen so wählen lassen, daß es die Hamiltonsche Funktion wird.

Bei Weglassung der Strahlungskraft ist das in der Tat so, und Beck[1]) hat bereits in der Arbeit, die den Anlaß zu diesen Betrachtungen gab, den Versuch gemacht, die Gleichung bei Berücksichtigung der Strahlung in einem ganz ähnlichen Sinne auszuwerten. Nun steht der Einführung kanonischer Variablen in die Gleichungen (3), (7) und (9) ein sehr elementares Hindernis im Wege: kanonische Variable müssen stets konjugiert, also *paarig* vorhanden sein (die höchsten Ableitungen in den Eulerschen Gleichungen eines Variationsproblems sind dementsprechend immer von gerader Ordnung); die Variablen x_i, u_i und b_i sind aber ausgesprochen *un*paarig. Man muß also jedenfalls, unter Heranziehung weiterer Nebenbedingungen, die *Variablenzahl vergrößern*.

Wir haben hier einen *antisymmetrischen Tensor* zu bilden versucht, ursprünglich unter dem Gesichtspunkte, die Komponenten des zugehörigen „selbstdualen" Tensors[2]) zusammen mit denen seines komplex konjugierten zu kanonisch konjugierten Variablen zu machen, und zwar bot sich als eine der einfachsten Möglichkeiten der Tensor

$$s_{ik} = \frac{m}{ec}(b_i u_k - b_k u_i). \tag{11}$$

Der Faktor m/ec ist zur Vereinfachung der folgenden Gleichungen hinzugefügt und gibt s_{ik} die Dimension einer *Feldstärke*. Die Bewegungsgleichung von s_{ik} wird überraschend einfach. Man findet mit Berücksichtigung von (7) und (9)

$$\frac{\mathrm{d}\, s_{ik}}{\mathrm{d}\,\tau} = \frac{3c}{2a}(s_{ik} - G_{ik}), \tag{12}$$

wobei zur Abkürzung

$$G_{ik} = \frac{1}{c^2} u_l (u_i F_{kl} - u_k F_{il}) \tag{13}$$

gesetzt wurde. Bei Abwesenheit äußerer Kräfte gilt also einfach

$$\frac{\mathrm{d}\, s_{ik}}{\mathrm{d}\,\tau} = \frac{3c}{2a} s_{ik}. \tag{12'}$$

Wir kommen auf diesen Fall ausführlich zurück. Man beachte, daß wegen der Antisymmetrie von F_{ik} und wegen (4)

$$G_{ik} u_k = F_{ik} u_k \tag{14}$$

gilt. Ferner wird nach (7), (4), (10) und (11)

$$\frac{\mathrm{d}\, u_i}{\mathrm{d}\,\tau} = -\frac{e}{mc} s_{ik} u_k. \tag{15}$$

---

[1]) G. Beck, ZS. f. Phys. **75**, 476, 1932. — [2]) Diese Gebilde spielen in der Spinoranalyse eine Rolle, vgl. O. Laporte u. G. E. Uhlenbeck, Phys. Rev. **37**, 1380, 1931.

Die Gleichungen (3), (12) und (15) bilden das neue Tripel der Bewegungsgleichungen für x_i, u_i und s_{ik}. Da s_{ik} sechs Komponenten hat — die Beziehung

$$s_{ki} = -s_{ik} \tag{16}$$

können wir einfach zur *Definition* der neuen Variablen rechnen —, haben wir zwei Veränderliche mehr als früher und infolgedessen weitere Nebenbedingungen. Man findet, indem man $b_i = -\frac{e}{mc} s_{ik} u_k$ nach (12) und (15) differentiiert und das Ergebnis mit (9) vergleicht, unter Beachtung von (14)

$$s_{ik} s_{kl} u_l = \frac{u_i}{c^2} (s_{kl} u_l)^2, \tag{17}$$

unabhängig von den Feldstärken, oder auch mit Benutzung von (4), symmetrischer geschrieben,

$$(u_j s_{ki} - u_i s_{kj}) u_j u_l s_{kl} = 0. \tag{17'}$$

Da diese Bedingungen mit dem Ansatz (11) immer erfüllt werden können (eine noch allgemeinere Möglichkeit siehe weiter unten), sind sie nicht, wie die meisten „holonomen", Einschränkungen, die die Gültigkeit der freien Bewegungsgleichungen aufheben und „Zwangskräfte" erzeugen, sondern einfach partikuläre Integrale und nur Einschränkungen der *Anfangs*bedingungen.

Zählen wir die Variablen und die Nebenbedingungen ab, so finden wir mit den Gleichungen (3), (7) und (9) drei Vektoren, also 12 Variable, und mit (4) und (10) zwei Nebenbedingungen, also 10 freie Anfangsbedingungen. Mit den Gleichungen (3), (12), (15) und (17) haben wir — mit Beachtung von (16) — zwei Vektoren und einen Flächentensor, also 14 Variable, und vier Nebenbedingungen, also wieder 10 unabhängige Koordinaten.

Man kann aus den letztgenannten Gleichungen auch die Ausgangsgleichung (6) leicht zurückgewinnen. Die Beziehung $u_i^2 = -c^2$, die der dabei zu benutzenden Gleichung (14) zugrunde liegt, folgt aus (17) durch Verjüngen mit u_i unter Beachtung von (16). Besonders einfach wird der Nachweis für den Fall, daß man die Strahlungskraft wieder *streicht*. Sie ist charakterisiert durch die Konstante a. Setzt man $a = 0$ in (12), so erhält man unter der Voraussetzung, daß $\mathrm{d}s_{ik}/\mathrm{d}\tau$ endlich bleibt (einer Voraussetzung, die man im Falle der Gleichung (6) natürlich entsprechend für $\mathrm{d}^2u_i/\mathrm{d}\tau^2$ machen müßte):

$$s_{ik} = G_{ik}, \tag{18}$$

und aus (15) mit Rücksicht auf (14) unmittelbar

$$\frac{\mathrm{d}u_i}{\mathrm{d}\tau} = -\frac{e}{mc} F_{ik} u_k.$$

Man muß dann noch nachrechnen, daß auch die Nebenbedingungen (17) durch (18) erfüllt werden; in der Tat genügt ihnen jeder Tensor der Form (13) mit antisymmetrischem F_{ik}.

Es ist also gelungen, die Bewegungsgleichungen des Elektrons unter Strahlungseinfluß in sehr einfacher Weise mit Hilfe eines *Tensors* zu formulieren. Dieser ist dabei die dynamische *Haupt*variable, insofern, als nur in *seine* Bewegungsgleichung die äußeren Kräfte (G_{ik}) eingehen; er selber tritt dann in der gewöhnlichen Bewegungsgleichung einfach an deren Stelle [vgl. (15)]. Da die kleine Größe a im Nenner auftritt, vermag seine Änderungsgeschwindigkeit sehr groß zu werden. Nun ist aber ein Tensor viel weniger eine Variable der Punkt- als der Festkörpermechanik. Man erkennt also bereits, daß die klassische Elektronentheorie, deren Boden wir bisher nirgends verlassen haben, formale Elemente einer Kreiseltheorie des Elektrons enthält. ohne daß dabei irgendwie von einer wirklichen Rotation die Rede wäre.

Die oben in Aussicht genommene Zerlegung von s_{ik} liefert nun allerdings keine kanonisch konjugierten Variablen. Man kann aber bereits die Gleichungen so, wie sie dastehen, in Analogie setzen zu den Bewegungsgleichungen von drei ebenfalls nicht kanonischen Variablen der Diracschen Theorie. Da man quantenmechanisch nicht nach der Eigenzeit differentiieren kann [es gibt keine Weltlinie![1])], rechnen wir zunächst durch Multiplikation aller Differentialgleichungen mit $\mathrm{d}\tau/\mathrm{d}t = ic/u_4$ auf Differentiation nach der Zeit t um. Dabei wird

$$u_i \frac{\mathrm{d}\tau}{\mathrm{d}\tau} = \frac{\mathrm{d}x_i}{\mathrm{d}\tau}\frac{\mathrm{d}\tau}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}x_i}{\mathrm{d}t} = v_i$$

für $i = 1, 2, 3$ gleich der gewöhnlichen Geschwindigkeit und für $i = 4$ gleich ic. Es gilt also

$$\left.\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}s_{ik}}{\mathrm{d}t} &= \frac{3ic^2}{2a} u_i^{-1}(s_{ik} - G_{ik}), \\ \frac{\mathrm{d}x_i}{\mathrm{d}t} &= v_i, \quad \frac{\mathrm{d}u_i}{\mathrm{d}t} = -\frac{e}{mc} s_{ik} v_k. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

§ 4. Vergleich mit der Diracschen Theorie. Wir möchten uns für diesen Vergleich auf die kräftefreie Diracsche Gleichung beschränken. Der allgemeine Fall wird zwar durch den üblichen Übergang von p_i zu $p_i + \frac{e}{c} A_i$

[1]) V. Fock, ZS. f. Phys. **55**, 127, 1929.

im großen und ganzen erhalten, doch sind die Verhältnisse nicht einfach zu übersehen. Wir kommen kurz darauf zurück. Glücklicherweise ist die Diracsche Kinematik auch schon bei Abwesenheit äußerer Kräfte genügend entfaltet, um die nötigen Vergleichsmöglichkeiten zu bieten[1]). Die Hamilton-Funktion lautet hier bekanntlich

$$H = c \sum_{k=1}^{3} \alpha_k p_k + \varrho_3 m c^2. \tag{20}$$

Man erhält mit ihrer Hilfe die „Bewegungsgleichungen" für die Matrixelemente der verschiedenen Operatoren oder auch, in einem von Schrödinger[2]) angegebenen Sinne, der Operatoren selber, in der Form z. B.

$$\frac{\mathrm{d}x_i}{\mathrm{d}t} = \frac{i}{\hbar}(Hx_i - x_i H) = c\alpha_i$$

$\left(\hbar = \frac{h}{2\pi}\right)$. Diese Gleichung entspricht der zweiten Gleichung (19) und macht die $\alpha_1 c$, $\alpha_2 c$, $\alpha_3 c$ in wohlbekannter Weise zu den Operatoren der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$. Zwischen der Vierergeschwindigkeit u_i und dem Impulse p_i besteht in der klassischen Theorie die Beziehung

$$m u_i = p_i + \frac{e}{c} A_i \tag{21}$$

(A_i = Vektorpotential). Sie liefert, wie Fock[3]) gezeigt hat, auch in der Diracschen Theorie eine sinnvolle Definition der u_i und soll auch hier in der Form $u_i = p_i/m$ als solche angenommen werden. Dabei ist, ebenfalls nach Fock

$$p_4 = i\frac{H}{c} = i\Big(\sum_{k=1}^{3} \alpha_k p_k + \varrho_3 m c\Big). \tag{22}$$

Zu beachten ist, daß auch die α_k den Operator eines Vierervektors, der Strom-Ladungsdichte $\psi^* \alpha_1 \psi$, $\psi^* \alpha_2 \psi$, $\psi^* \alpha_3 \psi$, $i\psi^* \psi$ darstellen, aber *nicht* mit den u_i zu identifizieren sind.

Die Hauptaufgabe ist nun die Auffindung des Operators für s_{ik}. Wir werden ihn natürlich der Gleichung (11) nachzubilden versuchen und benötigen dazu das Diracsche Analogon zu b_i. Um die Differentiation nach der Eigenzeit zu umgehen, wollen wir b_i einfach durch die algebraische Eigenschaft des Senkrechtstehens auf u_i charakterisieren. Wir können nun die Diracsche Gleichung (20) gemäß (22) auch als

$$\sum_{k=1}^{3} \alpha_k p_k + \alpha_4 p_4 + \varrho_4 m c = 0$$

[1]) Die vollständige Integration der Bewegungsgleichungen der α und ϱ findet man bei V. Fock, ZS. f. Phys. **68**, 522, 1931. — [2]) E. Schrödinger, Berl. Akad. Ber. (Phys.-math. Kl.) 1930, S. 418, Nr. 14. — [3]) V. Fock, ZS. f. Phys. **55**, 127, 1929.

lesen ($\alpha_4 = i$), und dies läßt sich wiederum als

$$\sum_{i=1}^{4} \left(\alpha_i - \frac{\varrho_3 p_i}{m c}\right) \frac{p_i}{m} = 0 \tag{23}$$

auffassen; denn es ist nach bekannten Regeln $p_4^2 = -(p^2 + m^2 c^2)$, wodurch in Verbindung mit der vorangehenden Gleichung (23) bewiesen wird. Der Operator ist $\alpha_i - \varrho_3 p_i/mc$ ist also zu p_i/m und damit in unserem Falle zu u_i „orthogonal", und wir können versuchen, ihn nach Multiplikation mit einer noch zu bestimmenden Konstanten λ mit b_i zu identifizieren:

$$b_i = \lambda \left(\alpha_i - \varrho_3 \frac{p_i}{m c}\right). \tag{24}$$

Bilden wir hiermit die dem Tensor (11) entsprechende Größe

$$s_{ik} = \frac{m}{e c} \lambda \left\{\left(\alpha_i - \varrho_3 \frac{p_i}{m c}\right)\frac{p_k}{m} - \left(\alpha_k - \varrho_3 \frac{p_k}{m c}\right)\frac{p_i}{m}\right\},$$

so erhalten wir wegen der Vertauschbarkeit aller p_i

$$s_{ik} = \frac{\lambda}{e c} (\alpha_i p_k - \alpha_k p_i). \tag{25}$$

Da sich die p_k in ihrer Einwirkung auf eine ψ-Funktion wie die kovarianten Operatoren $\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_k}$ transformieren, bilden die $\psi^* s_{ik} \psi$ die Komponenten eines Tensors. Wir bilden nun die Bewegungsgleichung für s_{ik}, zunächst etwa für s_{23}:

$$\dot{s}_{23} = \frac{i}{\hbar}(H s_{23} - s_{23} H).$$

Man findet mit (20), indem man erst den „Antikommutator" ausrechnet, wegen $\alpha_k \varrho_3 + \varrho_3 \alpha_k = 0$ (für $k = 1, 2, 3$)

$$H s_{23} + s_{23} H = \frac{\lambda}{e}\left\{\sum_{k=1}^{3} \alpha_k p_k \cdot (\alpha_2 p_3 - \alpha_3 p_2) + (\alpha_2 p_3 - \alpha_3 p_2) \cdot \sum_{k=1}^{3} \alpha_k p_k\right\},$$

ferner mit $\alpha_1 \alpha_2 + \alpha_2 \alpha_1 = 0$ usw., $\alpha_1^2 = \alpha_2^2 = \alpha_3^2 = 1$:

$$H s_{23} + s_{23} H = 0\,^{1}),$$

also

$$H s_{23} - s_{23} H = -2 H s_{23}$$

oder endlich

$$\frac{\mathrm{d} s_{23}}{\mathrm{d} t} = -\frac{2i}{\hbar} H s_{23}. \tag{26}$$

[1]) Diese Gleichung und entsprechend Gleichung (26) usw. ist an sich für s_{ik} nicht kennzeichnend. Ihr genügt vielmehr, wie aus dem weiter unten Folgenden hervorgeht, der „ungerade" Anteil jedes beliebigen Operators, sofern dieser mit den p_k vertauschbar ist, also nur von den Koordinaten nicht abhängt. Man kann aber nicht etwa beliebige *Tensor*operatoren erzeugen, die der Gleichung (26) genügen, denn die Bildung des ungeraden Anteils *zerstört* den Tensorcharakter. Das später Folgende ist gerade ein Beispiel dafür.

Ganz dieselbe Gleichung erhält man auch nach einer etwas längeren, aber ganz ähnlichen Rechnung für s_{14}, sie gilt also für alle Tensorkomponenten. Wie man sieht, besteht tatsächlich eine erstaunliche Ähnlichkeit dieser Gleichung mit der klassischen Gleichung (19) für den kräftefreien Fall ($G_{ik} = 0$). Um den Vergleich genauer zu ziehen, müssen wir noch mit u_4 erweitern. Nun ist

$$u_4 = \frac{p_4}{m} = i\,\frac{H}{m\,c},$$

also

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}\,s_{ik}}{\mathrm{d}\,t} &= -\frac{2\,i}{\hbar}\,u_4^{-1}\,u_4\,H\,s_{ik}\\ &= \frac{2}{m\,\hbar\,c}\,u_4^{-1}\,H^2\,s_{ik}\\ &= \frac{2\,m\,c^3}{\hbar}\,u_4^{-1}\left[1+\left(\frac{p}{m\,c}\right)^2\right]s_{ik}.\end{aligned} \tag{27}$$

Vergleicht man dies Resultat mit der klassischen Gleichung

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}\,s_{ik}}{\mathrm{d}\,t} &= \frac{3\,i\,c^2}{2\,a}\,u_4^{-1}\,s_{ik}\\ &= \frac{3\,i\,m\,c^4}{2\,e^2}\,u_4^{-1}\,s_{ik},\end{aligned} \tag{27'}$$

so findet man Übereinstimmung mit folgenden Einschränkungen:

1. Die Konstanten unterscheiden sich im Betrage um einen Faktor

$$\frac{4}{3}\,\frac{e^2}{\hbar\,c} \cong \frac{1}{100};$$

die klassische ist die größere; das Verhältnis ist bis auf $\frac{4}{3}$ die Feinstrukturkonstante.

2. Da u_4 rein imaginär ist, ist die klassische Konstante reell, die quantentheoretische rein imaginär.

3. Die Analogie besteht im übrigen bis auf Glieder mit v^2/c^2. Bevor wir zur Betrachtung der letzten Gleichung (19) übergehen, wollen wir die quantentheoretischen s_{ik} noch genauer untersuchen.

§ 5. Bedeutung und Erwartungswerte der s_{ik}. Man kann die durch (25) gegebenen s_{ik} auch folgendermaßen schreiben:

$$\left.\begin{aligned} s_{14} &= \lambda\,\frac{m}{e}\left(i\,\alpha_1\,\varrho_3 + \frac{1}{m\,c}\,(\sigma_3\,p_3 - \sigma_3\,p_2)\right),\\ s_{23} &= \lambda\,\frac{m}{e}\left(-i\,\sigma_1\,\varrho_3 + \frac{1}{m\,c}\,(\sigma_1\,p_4 - \sigma_4\,p_1)\right).\end{aligned}\right\} \tag{28}$$

Unter $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ sind die Diracschen Operatoren des Spins, unter σ_4 der Operator $i\varrho_1$ zu verstehen. Die Übereinstimmung von (28) und (25) ist mit Benutzung von (22) und bekannten Beziehungen zwischen den Diracschen Operatoren ($\alpha_1 = \varrho_1\sigma_1$, $\sigma_1\sigma_2 = i\sigma_3$ usw.) unschwer nachzurechnen. Die Größen $\psi^*\sigma_1\psi$, $\psi^*\sigma_2\psi$, $\psi^*\sigma_3\psi$, $i\psi^*\varrho_1\psi$ transformieren sich wieder als Vierervektor; die beiden Terme, in die die s_{ik} zerfallen, bilden also jeder für sich Tensoroperatoren. Die ersten Glieder haben eine einfache Bedeutung. Sie sind nämlich, unter Vorbehalt einer geeigneten Bestimmung von λ, die *Operatoren der elektrischen und magnetischen Polarisation* des Diracschen Elektrons[1]). Um auch über die Bedeutung der anderen Glieder eine Vorstellung zu bekommen, berechnen wir einmal die Erwartungswerte der s_{ik} (das sind die Diagonalelemente der Matrizen $\int \psi^* s_{ik} \psi \, dx\, dy\, dz$) bzw. zunächst die Dichtefunktion $\psi^* s_{ik} \psi$. Man könnte zwar das wesentliche Resultat dieser Rechnung, wie bereits angemerkt, unter Berufung auf bekannte Überlegungen schon aus (26) schließen, doch möchten wir der Deutlichkeit halber die Matrix der s_{ik} einmal vollständig angeben. Die ψ-Funktionen des freien Elektrons haben bekanntlich die Form

$$\psi = u(\mathfrak{p})\, e^{\frac{i}{\hbar}(\mathfrak{p}\mathfrak{r} - Et)}. \tag{29}$$

Die $u(\mathfrak{p})$ haben erstens vier Komponenten $u_\mu(\mathfrak{p})$, mit denen sie in der Form

$$u^* s_{ik} u = \sum_{\mu\nu} u_\mu^* (s_{ik})_{\mu\nu} u_\nu$$

verknüpft werden, und solcher Quadrupel gibt es nochmals vier, nämlich je zwei für positive und negative Energie mit jeweils paralleler und antiparalleler Stellung des Spins zu einer ausgezeichneten Raumrichtung. Die u bilden also eine quadratische Matrix $u_{\mu m}$ mit $m = 1, 2$ für $E > 0$ und $m = 3, 4$ für $E < 0$. Man kann sie durch die ebenfalls vierzeiligen α- und ϱ-Matrizen ausdrücken[2]). Wählt man diese so, daß ϱ_3 die übliche Form (wie in Diracs Buch) hat, also insbesondere diagonal wird, so wird

$$u_{\mu m} = \Gamma \left\{ \left(\frac{E}{c} + mc \right) \varrho_3 + \sum_{k=1}^{3} \alpha_k p_k \right\}_{\mu m} \tag{30}$$

(Γ = Normierungsfaktor). Die Diracsche Gleichung schreibt sich jetzt

$$Hu = Eu\varrho_3. \tag{31}$$

---

[1]) W. Gordon, ZS. f. Phys. **50**, 630, 1928. Zu beachten ist, daß, wenn s_{ik} einer Feldstärke entspricht, $\psi^* s_{ik} \psi$ die Dimension einer Felddichte bekommt, also von der Gordonschen Polarisation um einen Faktor von der Dimension cm³ verschieden ist. Die hiermit zusammenhängenden Fragen treten aber erst bei Einbeziehung äußerer Kräfte auf. — [2]) W. Wessel, ZS. f. Phys. **72**, 68, 1931. Hier gegen l. c. noch etwas vereinfacht.

Die $u^*_{\mu m}(s_{ik})_{\mu\nu} u_{\nu n}$ kann man nun $u^\dagger_{m\mu}(s_{ik})_{\mu\nu} u_{\nu n}$ schreiben, wobei $u^\dagger$ die konjugierte und transponierte Matrix ist. Die Erwartungswerte von s_{ik} sind dann einfach die Diagonalelemente $m = n$ von

$$\int \sum_{\mu\nu} \psi^\dagger_{m\mu}(s_{ik})_{\mu\nu} \psi_{\nu n} \, \mathrm{d}x \, \mathrm{d}y \, \mathrm{d}z.$$

Wegen der Hermitezität von α und ϱ_3 ist $u^\dagger = u$. Die Normierung (auf die Volumeneinheit bezogen) verlangt $u^\dagger u = 1$; das gibt

$$\Gamma = \left[2\frac{E}{c}\left(\frac{E}{c} + mc\right)\right]^{-1/2}. \tag{32}$$

Hiermit findet man, am kürzesten unter Benutzung von (25), (22) und (31)

$$\begin{aligned} u^\dagger(\mathfrak{p})\, s_{14}\, u(\mathfrak{p}) &= u^\dagger \frac{\lambda}{ec}(\alpha_1 p_4 - \alpha_4 p_1) u \\ &= i\frac{\lambda}{ec} u^\dagger\left(\alpha_1 \frac{E}{c} u\varrho_3 - p_1 u\right) \\ &= i\frac{\lambda}{ec}\left(\frac{E}{c} u^\dagger(-u\alpha_1 + 2\Gamma p_1)\varrho_3 - p_1\right) \\ &= i\frac{\lambda}{ec}\left(-\frac{E}{c}\alpha_1 + p_1 \sum_{k=1}^{3} \alpha_k p_k \Big/ \left(\frac{E}{c} + mc\right)\right)\varrho_3. \end{aligned} \tag{33}$$

Nun sind in der vorausgesetzten Darstellung, in der ϱ_3 diagonal ist, alle α von der Form

$$\alpha = \begin{vmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{vmatrix}, \tag{34}$$

wobei die σ zweizeilige (Paulische) Untermatrizen sind. Es verschwinden also, da in (33) nur die α, mit der Diagonalmatrix ϱ_3 multipliziert, auftreten, von $\sum_{\mu\nu} u^\dagger_{m\mu}(s_{14})_{\mu\nu} u_{\nu n}$ sämtliche Diagonalelemente, d. h. es verschwinden die Erwartungswerte von s_{14} für positive und negative Energie, mit Einschluß der Elemente, die Übergängen zwischen Zuständen mit gleicher Energie, aber entgegengesetzter Richtung des Spins entsprechen (z. B. $m = 1$, $n = 2$). Dieselbe Rechnung, für s_{23} ausgeführt, ergibt

$$\begin{aligned} u^\dagger(\mathfrak{p})\, s_{23}\, u(\mathfrak{p}) &= u^\dagger \frac{\lambda}{ec}(\alpha_2 p_3 - \alpha_3 p_2) u \\ &= -\frac{\lambda}{ec}(\alpha_2 p_3 - \alpha_3 p_2), \end{aligned} \tag{33'}$$

also hinsichtlich der Erwartungswerte ganz dasselbe Resultat wie für s_{14}. *Für ein gleichförmig mit dem Impulse* $\mathfrak{p}$ *bewegtes Elektron verschwinden also überhaupt alle Erwartungswerte von* s_{ik}.

Da auch alle Übergänge von positiver zu positiver und von negativer zu negativer Energie verschwinden — vgl. (40) weiter unten — ist s_{ik}

ein *rein ungerader* Operator im Schrödingerschen Sinne. Es ist naheliegend und führt bis zu einem gewissen Grade zu seiner Kennzeichnung, ihn einmal mit dem ungeraden Anteil des Polarisationsoperators zu vergleichen, der nach (28) seinen ersten Teil ausmacht. Man berechnet nach Pauli[1]) diesen Anteil $U(D)$ für einen beliebigen Operator D so:

$$U(D) = \tfrac{1}{2}(D - \Lambda D \Lambda),$$

wobei

$$\Lambda = \frac{\sum_{k=1}^{3} \alpha_k p_k + \varrho_3 mc}{\sqrt{m^2c^2 + \mathfrak{p}^2}} \tag{35}$$

ist. Wir führen diese Rechnung für die ersten Glieder in (28) aus. Es ergibt sich zunächst

$$\left.\begin{aligned} \Lambda\, i\alpha_1 \varrho_3 + i\alpha_1 \varrho_3 \Lambda &= \frac{2}{\sqrt{\;}} (p_2\sigma_3 - p_3\sigma_2)\varrho_3, \\ \Lambda\, i\sigma_1 \varrho_3 + i\sigma_1 \varrho_3 \Lambda &= \frac{2}{\sqrt{\;}} \left((p_2\alpha_3 - p_3\alpha_2)\varrho_3 + imc\sigma_1\right) \end{aligned}\right\} \tag{36}$$

und damit wegen $\Lambda^2 = 1$:

$$U(i\alpha_1\varrho_3) = i\alpha_1\varrho_3 - \frac{1}{\sqrt{\;}}(p_2\sigma_3 - p_3\sigma_2)\varrho_3\Lambda. \tag{37}$$

Beachtet man, daß

$$\begin{aligned} \Lambda &= \varrho_3 + \text{Glieder mit } p/mc, \\ \sqrt{\;} &= mc + \text{Glieder mit } p^2/mc \end{aligned} \tag{38}$$

und $(\varrho_3)^2 = 1$ ist, so erkennt man, daß (37) mit der Klammer in (28) *bis auf Glieder mit p^2 übereinstimmt*. Der Operator s_{ik} stellt also in seinen $(i4)$-Komponenten $(i = 1, 2, 3)$ wenigstens *für kleine Geschwindigkeiten* einfach *den ungeraden Anteil der Polarisation* des Diracschen Elektrons dar.

Diese Übereinstimmung beschränkt sich allerdings auf die genannten Komponenten; für die anderen erhält man z. B. nach (36)

$$U(-i\sigma_1\varrho_3) = \frac{1}{mc}\sigma_4 p_1 + \cdots \tag{38'}$$

Wir hielten diese kleine Rechnung dennoch für mitteilenswert, weil es recht befriedigend schien, daß man den wichtigen Tensor wenigstens teilweise so einfach charakterisieren kann. Eine *vollständige* Übereinstimmung konnte nicht erwartet werden, da ja, wie auch schon angemerkt, die Bildung des ungeraden Anteils den Tensorcharakter nicht erhält.

[1]) W. Pauli jr., Handb. d. Phys. XXIV/1, 2. Aufl., Kap. 2 B, Ziff. 2. Berlin 1933.

Die Tatsache, daß die Erwartungswerte der s_{ik} für gleichförmige Bewegung verschwinden, entspricht nun gerade dem Umstande, daß bei konstanter Energie $s_{ik} = 0$ die einzige Lösung der kräftefreien klassischen Gleichungen (19) ist. In diesem Falle ($F_{ik} = 0$, $s_{ik} = 0$) stimmen auch die noch fehlenden letzten Gleichungen (19)

$$\frac{\mathrm{d}\, u_i}{\mathrm{d}\, t} = -\frac{e}{m\, c}\, s_{ik}\, v_k \tag{39'}$$

mit den quantentheoretischen[1])

$$\frac{\mathrm{d}\, u_i}{\mathrm{d}\, t} = -\frac{e}{m\, c}\, F_{ik}\, c\, \alpha_k \tag{39}$$

trivialerweise überein.

In dieser Vollkommenheit besteht die Analogie allerdings nur im Falle der gleichförmigen Bewegung. Beim Hinzutreten äußerer Kräfte werden natürlich die klassischen s_{ik} außer den Feldstärken noch Zusatzglieder annehmen, für die das quantentheoretische Gegenstück in (39) fehlt. Wir betonten schon in der Einleitung, daß das erwartet werden muß, weil der Spin der Reaktionskraft sicher nicht *vollständig* äquivalent ist. So liefert die Diracsche Gleichung ein diskontinuierliches Termspektrum, während es aus Gründen der natürlichen Linienbreite kontinuierlich sein müßte usw. Diese und die verwandten Erscheinungen werden ja erst durch die Quantenelektrodynamik beschrieben. Ich halte die Möglichkeit nicht für ausgeschlossen, durch eine entsprechende Erweiterung der Diracschen Theorie den Strahlungseinfluß *vollständig* mitzuumfassen und wenigstens das Einelektronenproblem in demselben Umfange wie in der klassischen Theorie ohne Heranziehung der Theorie der Felder zu behandeln; doch habe ich diesen Gedanken noch nicht weiter verfolgt.

Auf der anderen Seite haben die quantentheoretischen s_{ik} schon im kräftefreien Falle nicht bloß Erwartungswerte, sondern auch *Übergangselemente*, die scheinbar kein Gegenstück in der *klassischen* Theorie haben. Man erhält für die vollständige Matrix s_{ik}:

$$\begin{aligned}(s_{ik})_{\mathfrak{p}\,\mathfrak{p}'} &= \int \psi^*_{\mathfrak{p}}\, s_{ik}\, \psi_{\mathfrak{p}'}\, \mathrm{d}\, x\, \mathrm{d}\, y\, \mathrm{d}\, z, \\ &= \int u^\dagger(\mathfrak{p})\, e^{\frac{i}{\hbar}(E t - \mathfrak{p}\mathfrak{r})}\, s_{ik}\, e^{-\frac{i}{\hbar}(E' t - \mathfrak{p}'\mathfrak{r})}\, u(\mathfrak{p}')\, \mathrm{d}\, x\, \mathrm{d}\, y\, \mathrm{d}\, z, \\ &= h^3\, \delta(\mathfrak{p} - \mathfrak{p}')\, u^\dagger(\mathfrak{p})\, s_{ik}\, u(\mathfrak{p}')\, e^{\frac{i}{\hbar}(E - E')t},\end{aligned} \tag{40}$$

d. h. es verschwinden zwar alle Elemente mit $\mathfrak{p} \neq \mathfrak{p}'$, $|E| \neq |E'|$, entsprechend dem Verschwinden aller Fourier-Komponenten der klassischen

[1]) V. Fock, a. a. O.

Bewegung mit konstanter Energie, doch bleiben noch die Übergänge nach negativer Energie, die nach (33) und (33′) nichtverschwindende Elemente haben.

Es scheint uns nun recht interessant, daß auch die klassischen Gleichungen bei Abwesenheit äußerer Kräfte eine nichtverschwindende Lösung s_{ik} haben, die sich mit den Übergängen nach negativer Energie in Verbindung bringen läßt. Bevor wir sie ausrechnen, seien noch zwei Bemerkungen zu dem Vorangehenden angefügt.

Zunächst kann man versuchen, die *quantentheoretischen* s_{ik} für äußere Kräfte nach dem Muster von (25) zu bilden. Wenn man für diesen Fall statt (24) ansetzt

$$b_i = \lambda \left(\alpha_i - \varrho_3 \frac{p_i + \frac{e}{c} A_i}{m c} \right), \tag{24*}$$

so erhält man statt (25)

$$s_{ik} = \frac{\lambda}{e c} \left\{ \alpha_i \left(p_k + \frac{e}{c} A_k \right) - \alpha_k \left(p_i + \frac{e}{c} A_i \right) \right\} + \lambda \frac{i \hbar}{m c^3} \varrho_3 F_{ik}. \tag{25*}$$

Die *Feldstärken* F_{ik} treten also in der zu erwartenden Weise auf, und zwar als eine Folge der Vertauschungsrelationen. Für die übrigen Glieder besteht aber hier entsprechend dem oben fehlenden quantentheoretischen kein klassisches Analogon. Übrigens ist die Beschleunigung (24*) nicht *exakt* orthogonal zu der Geschwindigkeit (21). — Ferner haben wir uns mit den *Nebenbedingungen* (17) noch gar nicht befaßt. Da sie die Natur von Anfangsbedingungen haben, ist sehr schwer zu sagen, ob und wie sie etwa in der Quantenmechanik auftreten mögen. Es sei hier nur daran erinnert, daß auch die vier Diracschen Grundoperatoren $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \varrho_3$ (man kann aus ihnen alle übrigen bilden) Nebenbedingungen, nämlich $(\alpha_1)^2 = (\alpha_2)^2 = (\alpha_3)^2 = (\varrho_3)^2 = 1$ genügen, die auch die Natur von partikulären Integralen haben[1]).

§ 6. Lösungen der klassischen Gleichungen mit $s_{ik} \neq 0$ im kräftefreien Falle. Zur Integration gehen wir der zu berücksichtigenden Nebenbedingungen halber am besten von den ursprünglich vorgelegten Gleichungen (6) und (5) aus. Dem Falle $s_{ik} \neq 0$ entspricht dann $\mathrm{d}u_i/\mathrm{d}\tau \neq 0$. Wir setzen $F_{ik} = 0$ und haben dann

$$\frac{\mathrm{d}u_i}{\mathrm{d}\tau} = \varepsilon \left(\frac{\mathrm{d}^2 u_i}{\mathrm{d}\tau^2} - \frac{u_i}{c^2} \left(\frac{\mathrm{d}u_k}{\mathrm{d}\tau} \right)^2 \right). \tag{41}$$

[1]) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 351, 1928.

Dabei wurde die kleine Konstante $2e^2/3mc^3$ mit ε bezeichnet. Es ist

$$\varepsilon = 0{,}628 \cdot 10^{-23}\,\text{sec}. \tag{42}$$

Wir multiplizieren (41) mit $\mathrm{d}u_i/\mathrm{d}\tau$ und verjüngen. Es ergibt sich wegen $u_i\,\mathrm{d}u_i/\mathrm{d}\tau = 0$:

$$\left(\frac{\mathrm{d}u_i}{\mathrm{d}\tau}\right)^2 = \varepsilon \frac{\mathrm{d}u_i}{\mathrm{d}\tau}\frac{\mathrm{d}^2u_i}{\mathrm{d}\tau^2} = \frac{\varepsilon}{2}\frac{d}{\mathrm{d}\tau}\left(\frac{\mathrm{d}u_i}{\mathrm{d}\tau}\right)^2,$$

und das erste Integral lautet:

$$\left(\frac{\mathrm{d}u_i}{\mathrm{d}\tau}\right)^2 = b^2 e^{\frac{2}{\varepsilon}\tau}. \tag{43}$$

Die Konstante b^2 ist wesentlich positiv, da die Beschleunigung ein raumartiger Vektor ist. Durch Einsetzen von (43) in (41) ergibt sich

$$\frac{\mathrm{d}^2u_i}{\mathrm{d}\tau^2} - \frac{1}{\varepsilon}\frac{\mathrm{d}u_i}{\mathrm{d}\tau} - \frac{b^2}{c^2}e^{\frac{2\tau}{\varepsilon}}u_i = 0.$$

Wir führen als neue Variable

$$\varrho = e^{\frac{\tau}{\varepsilon}} \tag{44}$$

ein und haben dann einfach

$$\frac{\mathrm{d}^2u_i}{\mathrm{d}\varrho^2} = \left(\frac{\varepsilon b}{c}\right)^2 u_i$$

mit der Lösung

$$u_i = A_i \mathfrak{Cof}\frac{\varepsilon b}{c}\varrho + B_i \mathfrak{Sin}\frac{\varepsilon b}{c}\varrho. \tag{45}$$

Die Bedingung (4) verlangt

$$A_i^2 = -c^2 \qquad B_i^2 = c^2 \qquad A_iB_i = 0. \tag{46}$$

Wir wollen etwa die Bewegung in der x-Richtung betrachten, setzen also $A_2 = A_3 = B_2 = B_3 = 0$ und erfüllen die Bedingungen (46), indem wir

$$\begin{aligned} A_1 &= c\,\mathfrak{Sin}\,\varphi & B_1 &= c\,\mathfrak{Cof}\,\varphi \\ A_4 &= ic\,\mathfrak{Cof}\,\varphi & B_4 &= ic\,\mathfrak{Sin}\,\varphi \end{aligned} \tag{47}$$

setzen ($\varphi = \text{const}$). Hiermit wird

$$\begin{aligned} u_1 &= \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\tau} = c\,\mathfrak{Sin}\left(\frac{\varepsilon b}{c}\varrho + \varphi\right) \\ u_4 &= ic\frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}\tau} = ic\,\mathfrak{Cof}\left(\frac{\varepsilon b}{c}\varrho + \varphi\right) \end{aligned} \qquad \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = c\,\mathfrak{Tang}\left(\frac{\varepsilon b}{c}\varrho + \varphi\right). \tag{48}$$

Läuft τ von $-\infty$ bis $+\infty$, so läuft ϱ nach (44) von Null bis Unendlich. Wir haben für große *negative* τ

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = c\,\mathfrak{Tang}\,\varphi. \tag{49}$$

d. h. gleichförmige Bewegung mit einer durch φ bestimmten Geschwindigkeit, für große *positive* τ dagegen

$$\frac{\mathrm{d}\,x}{\mathrm{d}\,t} = c, \tag{49'}$$

d. h. gleichförmige Bewegung mit Lichtgeschwindigkeit. Für die *ganze* Bewegung findet man durch Elimination von τ nach einer leichten Rechnung (mit $\varphi = 0$)

$$t = \frac{\varepsilon}{2}\left\{Ei\left(\mathfrak{Ar}\,\mathfrak{Tang}\,\frac{v}{c}\right) + Ei\left(-\,\mathfrak{Ar}\,\mathfrak{Tang}\,\frac{v}{c}\right)\right| + \text{const.} \tag{50}$$

E_i bedeutet den Integrallogarithmus, v die Geschwindigkeit $\mathrm{d}x/\mathrm{d}t$. Die Integrationskonstante b ist bei der Elimination von τ mit herausgefallen. Die nebenstehende Figur stellt v/c als Funktion der Zeit in Einheiten ε dar. Wie man sieht, findet der Übergang von Ruhe auf Lichtgeschwindigkeit so gut wie ganz in einem Zeitraum von etwa $8\,\varepsilon \simeq \frac{1}{2}\cdot 10^{-22}$ sec statt. Das Elektron „springt" gleichsam auf Lichtgeschwindigkeit.

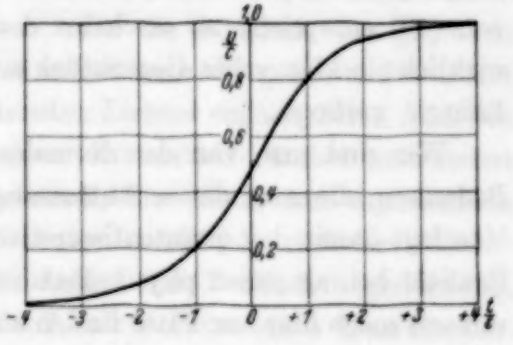


Fig. 1.

Diese Lösung ist formal streng. Sie ist auch mit der ersten der beiden Voraussetzungen, unter denen die Formel (5) gilt (vgl. § 2), praktisch im Einklang, da die Beschleunigung vor und hinter der Übergangsstelle sehr schnell gegen Null geht. Allerdings wird an dieser Stelle selbst die zweite Bedingung [vgl. Formel (63b) bei Abraham, l. c.] verletzt, wenigstens wenn man den üblichen Wert (8) für die Ausdehnung des Elektrons annimmt. Außerdem wird natürlich mit der Annäherung an die Lichtgeschwindigkeit die kinetische Energie unendlich; zugleich wächst auch die Polarisation — wenn wir den Tensor s_{ik} auch hier einmal so nennen dürfen — langsam über alle Grenzen. Man findet nach (11) und (48) als einzige nichtverschwindende Komponente [vgl. auch (12')]

$$s_{14} = i\cdot\frac{3}{2}\cdot\frac{m^2 c^4}{e^3}\,\mathfrak{Ar}\,\mathfrak{Tang}\,\frac{v}{c}\,. \tag{51}$$

Die Bewegung ist also nur etwa bis zu der kritischen Stelle physikalisch denkbar.

Bis vor kurzem hätte man diesem Bewegungstyp sicherlich überhaupt keine physikalische Bedeutung beigelegt, und er scheint daher auch unbeachtet geblieben zu sein. Die jüngsten Erfahrungen über das Verschwinden der positiven Elektronen haben es aber sehr wahrscheinlich gemacht, daß es ähnliche Vorgänge in der Natur wirklich gibt. Man soll sich dieses Verschwinden bekanntlich so vorstellen, daß dabei ein gewöhnliches Elektron in einen Zustand negativer Energie übergeht. Die Quantenelektrodynamik erfordert dabei[1]) aus Gründen der Impulserhaltung, daß es sich zunächst unter Emission eines Lichtquants — also ebenfalls unter formaler Verletzung des Energiesatzes! — spontan in Bewegung setzt, um erst in einer zweiten Phase mit Emission eines weiteren Quants wieder in Ruhe zu kommen. Die Ähnlichkeit dieser Vorgänge mit (50) in kinematischer Hinsicht ist augenscheinlich, und wenn man bedenkt, daß dieser Bewegungsvorgang als zeitveränderliche Lösung von (19) den *Übergangs*elementen von (40) entspricht, so erscheint der Gedanke kaum abweisbar, daß hier wirklich ein klassisches Gegenstück auch zu den Übergängen nach negativer Energie vorliegt.

Wir sind uns, von den formalen abgesehen, gewisser grundsätzlicher Bedenken, die man dieser Auffassung entgegenhalten kann, wohl bewußt. Man legt damit den quantentheoretischen Übergangsphasen vielleicht mehr Realität bei, als ihnen physikalisch zukommt. Der vorstehende Deutungsversuch möge hier nur Platz finden als naheliegender Kommentar zu einem Bewegungstyp, der wohl in jedem Falle Erwähnung verdiente. Die Übergänge nach negativer Energie sind ja vom Spin unabhängig und der eben behandelte Prozeß entspräche in jedem Falle einem rein quantenelektrodynamischen Vorgang.

[1]) Siehe z. B. J. R. Oppenheimer, Phys. Rev. **35**, 939, 1930.

Uber die Rayleighsche Streustrahlung in Kristallen[1]).

Von **Frank Matossi** in Breslau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. April 1934.)

§ 1. Problemstellung. — § 2. Ältere Arbeiten. — § 3. Theorie der Rayleighschen Streustrahlung in Kristallen. — § 4. Experimentelle Untersuchung der Streustrahlung in Kristallen. — § 5. Anhang. Die Polarisation der Raman-Strahlung in Kalkspat und Natronsalpeter. — Zusammenfassung.

§ 1. Problemstellung. Die molekulare Streustrahlung in Gasen und Flüssigkeiten ist seit langem genauer untersucht worden [vgl. Cabannes[2])]. In Gasen liegen die theoretischen Verhältnisse besonders einfach. Die einfallende elektromagnetische Strahlung induziert in den einzelnen Molekülen Dipole, die erzwungene Schwingungen von gleicher Frequenz wie die eingestrahlte Schwingung ausführen. Die Strahlung dieser Dipole kann seitlich als Streustrahlung beobachtet werden. Da die Moleküle des (idealen) Gases unabhängig voneinander sind, so erhält man die gesamte Intensität des von einem endlichen Volumen gestreuten Lichtes einfach durch Addition der von den Einzelmolekülen gestreuten Intensität. Dabei interessiert besonders die Polarisation des Streulichtes, die durch den sogenannten Depolarisationsgrad ϱ gemessen wird. Dieser ist wie folgt definiert: Macht man die Einstrahlungsrichtung zur x-Achse, die Beobachtungsrichtung, die auf der x-Achse senkrecht stehen soll, zur y-Achse eines Koordinatensystems und die zu beiden senkrechte Richtung zur z-Achse, so ist ϱ gegeben durch $\varrho = J_x/J_z$, wo J_x und J_z bzw. die Komponenten der Streuintensitäten parallel zu den entsprechenden Achsen bedeuten.

Es ist bekannt, daß $\varrho = 0$ wird, wenn die Moleküle isotrop sind (kugelförmig), bei denen also die Polarisierbarkeit α, d. h. das Verhältnis des induzierten Dipolmoments zur erregenden Feldstärke, unabhängig von der Orientierung des Moleküls gegenüber der Richtung der erregenden Strahlung ist. Man hat dann vollständige Linearpolarisation des Streulichtes. Zeigen die Moleküle „Anisotropie" in bezug aut die Polarisierbarkeit, etwa infolge ihrer geometrischen Struktur, dann weicht ϱ von Null ab. Es ist nämlich $\varrho = \dfrac{6\,\delta^2}{5 + 7\,\delta^2}$; dabei ist δ^2 die sogenannte Anisotropie,

$$\delta^2 = \frac{\sum_{i=1}^{3} \alpha_i^2 - \sum_{i \neq k} \alpha_i\,\alpha_k}{(\sum \alpha_i)^2},$$

[1]) Breslauer Habilitationsschrift. — [2]) J. Cabannes, La diffusion moléculaire de la lumière. Paris 1929.

wobei die α_i die Komponenten von α nach drei *im Molekül festgelegten* Richtungen bedeuten. Im Falle maximaler Anisotropie der Einzelmoleküle — wenn nur eine der Komponenten von α verschieden von Null ist — erreicht ϱ den oberen Grenzwert $\frac{1}{2}$. Der Wert $\frac{1}{2}$ dieser oberen Grenze ist u. a. dadurch bedingt, daß die Komponenten von α nicht negativ sein können. Betrachten wir jedoch statt der Rayleighschen Streustrahlung die Verhältnisse bei der Raman-Streuung, so ist deren Intensität nicht durch α selbst, sondern durch die Änderung $\partial\alpha/\partial q$ von α während der Schwingung bestimmt; hier können unter Umständen, bei unsymmetrischen Schwingungen, negative Komponenten von $\partial\alpha/\partial q$ auftreten. δ^2 wird im Grenzfall unendlich, d. h.

$$\varrho_{max} = \frac{6}{7}, \qquad \left[\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_1 = -\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_2, \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_3 = 0\right].$$

Bei der Streuung in Flüssigkeiten sind die Verhältnisse weniger durchsichtig. Hier darf die Wechselwirkung benachbarter Moleküle nicht mehr vernachlässigt werden. Es gelten aber immerhin Formeln von ähnlichem Typus wie bei Gasen.

Bei der Ableitung der Gleichung für ϱ muß über die sämtlichen möglichen Orientierungen der Moleküle gemittelt werden. In Gasen und Flüssigkeiten sind nun die Achsen der Moleküle über alle Richtungen im Raum gleichmäßig verteilt, so daß sich ein verhältnismäßig niedriger Wert für den Depolarisationsgrad ergibt. Nehmen die Moleküle dagegen alle eine und dieselbe feste Orientierung im Raum ein, so kann man Überschreitungen des oben angegebenen Grenzwertes von ϱ erwarten, und selbst Werte von $\varrho > 1$ könnten möglich sein. Eine solche gleichmäßige Orientierung der Moleküle kann in Flüssigkeiten und Gasen bis zu einem gewissen Grad durch äußere Felder erzwungen werden, etwa im elektrischen Feld. In den Kristallen sind aber von Natur aus Medien gegeben, deren Moleküle gerade die eben genannte Eigenschaft besitzen. Es war deshalb von Interesse, die Streustrahlung in Kristallen, und zwar besonders deren Depolarisationsgrad zu untersuchen. Dieser muß natürlich eine Funktion der Orientierung des Kristalls gegenüber Einfalls- und Beobachtungsrichtung sein.

Darüber hinaus ergab sich eine weitere Fragestellung, die Aufmerksamkeit verdient. Bekanntlich ist die Symmetrie optischer Erscheinungen in Kristallen höher, als es deren Struktur entspricht. Z. B. sind reguläre Kristalle optisch vollkommen isotrop, obwohl strukturell nur die Richtungen der Würfelkanten einander gleichwertig sind, und ebenso herrscht bei einachsigen Kristallen optisch Isotropie für alle Richtungen senkrecht zur optischen Achse, kristallographisch nur für solche Richtungen, die um

endliche Winkel (120 oder 90°) gegeneinander gedreht sind. Lorentz[1]) hat vor längerer Zeit[2]) darauf aufmerksam gemacht, daß dieses Resultat nur dadurch zustande kommt, daß der Abstand der Moleküle klein gegenüber der Wellenlänge des Lichtes ist und deshalb vernachlässigt wird, der Kristall also im Grunde als Kontinuum angesehen wird. Berücksichtigt man aber in zweiter Näherung die Gitterstruktur der Kristalle bzw. den endlichen Abstand der Moleküle voneinander, so erhält man auch für reguläre Kristalle eine, wenn auch geringe, Doppelbrechung, deren Stärke abhängig von der Fortpflanzungsrichtung des Strahles ist. Der Gangunterschied der beiden Strahlen, in die der einfallende Strahl aufspaltet, beträgt bei Steinsalz für Natriumlicht erst bei 1 cm Dicke eine Viertelwellenlänge. Lorentz hat Versuche angestellt, diese Doppelbrechung bei geeignet orientierten Steinsalzplatten zu finden, wobei die Hauptschwierigkeit die Vermeidung bzw. Eliminierung von zufälliger Doppelbrechung ist. Tatsächlich beobachtete er auch eine Doppelbrechung von der erwarteten Größenordnung. Jedoch war das beobachtete Vorzeichen der Doppelbrechung gerade umgekehrt, wie es die Theorie ergab. Auch erhält er Doppelbrechung selbst in solchen Fällen, in denen theoretisch keine zu erwarten war, wenn auch die Messungen weniger gut reproduzierbar waren, so daß das experimentelle Ergebnis noch unsicher ist.

Während also die strukturelle Anisotropie der Kristalle im allgemeinen durch optische Erscheinungen schwer zu erfassen ist, steht die Lichtstreuung insofern in direkterem Zusammenhang mit ihr, als sie bekanntlich durch Dichteschwankungen erzeugt wird und diese wesentlich durch die elastischen Eigenschaften des Kristalls bestimmt sind. In bezug auf die elastischen Konstanten zeigen die Kristalle aber eine wesentlich niedrigere Symmetrie als optisch, und die elastischen Eigenschaften spiegeln daher die strukturelle Anisotropie in stärkerem Maße wieder. Daher ist für die Streustrahlung, deren Beobachtung zweifellos ein rein optischer Versuch ist, unter Umständen ein einachsiger Kristall nicht mehr für alle Richtungen senkrecht zur Achse isotrop. Bei trigonalen Kristallen, deren elastisch gleichwertige Richtungen um je 120° gegeneinander verschoben sind, kann daher eine Drehung des Kristalls um seine optische Achse um einen Winkel von 90° bezüglich der Streustrahlung voneinander verschiedene Resultate liefern, während für alle übrigen, „direkten" optischen Versuche eine solche Drehung völlig belanglos ist. Im Gegensatz zu dem von Lorentz

[1]) H. A. Lorentz, Versl. Akad. v. Wetensch., Amsterdam, Wis- en Natuurk. Afd. **30**, 362, 1922. — [2]) Die Stellung des Problems stammt ursprünglich aus dem Jahre 1878.

gesuchten Effekt zweiter Ordnung kann die hier genannte Erscheinung als ein Effekt erster Ordnung bezeichnet werden, da die Gitterstruktur hier nicht als Korrektionsgröße zweiter Ordnung eingeführt wird, sondern in mehr oder weniger starkem Maße in der Anisotropie der elastischen Eigenschaften *direkt* enthalten ist. Tatsächlich scheint ein solcher Effekt nach meinen Beobachtungen, über die hier berichtet werden soll, vorhanden zu sein.

§ 2. Ältere Arbeiten. Es soll zunächst ein Überblick über die bisher auf dem hier betrachteten Gebiet ausgeführten Arbeiten gegeben werden.

Der erste anscheinend, der sich eingehender experimentell mit der Streustrahlung in festen Körpern befaßte, war R. J. Strutt[1]). Strutt untersuchte zunächst eine Reihe von verschiedenen Gläsern und fand eine intensive bläuliche Streustrahlung. Der Depolarisationsgrad dieser Strahlung war sehr gering, er betrug etwa 3 bis 8%, war also von der Größenordnung des Depolarisationsgrades, der in Gasen beobachtet wird, bei denen sicher die Streustrahlung molekularen Ursprungs ist. Aus der Tatsache hingegen, daß verschiedene Gläser sehr verschiedene Resultate ergeben, schloß er, daß es sich hier nicht um molekulare Streuung handeln könne, sondern daß die Streuintensität in der Hauptsache von Einlagerungen herrühre. Der geringe Depolarisationsgrad erklärt sich dann aus der geringen Größe der eingelagerten Teilchen.

Weiter findet Strutt in Rauchquarz und gelbem Quarz starke Lichtstreuung von ähnlicher Intensität wie bei Glas, dagegen äußerst schwache Streustrahlung in reinem Quarz und Kalkspat. Größenordnungsmäßig verhalten sich die Streuintensitäten in staubfreier Luft, klarem Quarz und Glas wie 1 : 8 : 300. Selbst die schwache Streustrahlung in den reinen Kristallen hält Strutt nicht für molekular, da ja in Kristallen infolge der regelmäßigen Lagerung der Moleküle überhaupt keine Streuung auftreten dürfe; denn die von den einzelnen Gitterpunkten ausgehende kohärente Strahlung lösche sich durch Interferenz wieder aus.

Aber schon Larmor[2]) hat im Zusammenhang mit den Struttschen Versuchen darauf hingewiesen, daß die thermische Bewegung die Ordnung im Kristall vernichtet, daß daher eine mit steigender Temperatur wachsende Streustrahlung resultieren muß, und zwar wächst die Intensität mit der absoluten Temperatur linear an. Dieses lineare Gesetz gilt allerdings nur für den Grenzfall der Gültigkeit des Gleichverteilungssatzes der statistischen Mechanik, so daß bei Zimmertemperatur geringe Abweichungen speziell dann

[1]) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. London (A) **95**, 476, 1919. — [2]) J. Larmor, Phil. Mag. **37**, 161, 1919.

auftreten können, wenn es sich um Substanzen mit hoher Debyescher charakteristischer Temperatur handelt. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache berechnet Raman[1]) aus einer Formel von Einstein und Smoluchowski, die streng allerdings nur für Flüssigkeiten gilt, das Intensitätsverhältnis der Streustrahlung in Luft, Quarz und Steinsalz. Er findet dafür die Zahlen 1 : 10 : 40. Das stimmt größenordnungsmäßig wenigstens einigermaßen überein mit dem, was Strutt für Quarz und Luft fand, so daß man doch die von Strutt beobachtete Streuung in Quarz als molekular aufzufassen hätte.

Sogar die intensive Streuung in *Glas* glaubt Raman molekular deuten zu können, da hier ja — wenn man Glas als unterkühlte Flüssigkeit auffaßt — die Ursache für die geringe Intensität in Kristallen, nämlich die Ordnung der Moleküle, wegfällt. Gegen diese Auffassung wendet sich Gans[2]) jedoch mit Recht. Er arbeitete nämlich die Theorie für die Streustrahlung in festen isotropen Körpern genauer aus (vgl. auch § 3) und fand für das Intensitätsverhältnis der molekularen Streustrahlung in Glas zu der in Wasser etwa 1 : 40, während Raman ein Intensitätsverhältnis von 4 : 1 beobachtete; also besteht eine Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment von mehreren Größenordnungen. Das dürfte eindeutig den nichtmolekularen Charakter der Streuung in Glas beweisen.

Von den Beobachtungen Ramans ist noch zu erwähnen, daß er ebenso wie Strutt einen endlichen, wenn auch sehr kleinen Depolarisationsgrad findet.

Landsberg, Mandelstam und Leontowitsch haben das Problem, ob tatsächlich molekulare Streuung in Kristallen existiert, in einer Reihe von Arbeiten erneut aufgenommen. Nachdem Landsberg[3]) in der ersten Arbeit zunächst qualitativ festgestellt hatte, daß die Streuintensität in Quarz mit steigender Temperatur größer wird, untersucht er diese Temperaturabhängigkeit in der zweiten Arbeit[4]) quantitativ. Der Kristall wird dazu bis auf etwa 600° absolut erhitzt. Die Streustrahlung wird photographisch-photometrisch ausgemessen. Die Intensität des Streulichtes steigt tatsächlich mit der absoluten Temperatur linear an, die Gerade, die die Intensität als Funktion der absoluten Temperatur anzeigt, geht aber nicht durch den Nullpunkt, so daß also ein Rest temperaturunabhängiger Streustrahlung übrig bleibt. Diese nichtmolekulare Streuintensität beträgt etwa 25% der bei Zimmertemperatur gestreuten Gesamtintensität.

---

[1]) C. V. Raman, Molecular diffraction of light, S. 76 ff. Calcutta 1922. — [2]) R. Gans, Ann. d. Phys. **77**, 317, 1925. — [3]) Gr. Landsberg, ZS. f. Phys. **43**, 773, 1927. — [4]) Gr. Landsberg, ebenda **45**, 442, 1927.

Der Ursprung der scheinbar nichtmolekularen Streuung blieb zunächst unklar. Daß diese auf Einlagerungen beruhen sollte, war für den Fall des Quarzes unwahrscheinlich, da auch ein zweites Exemplar das gleiche Verhältnis zwischen temperaturabhängiger und -unabhängiger Streuung ergab, Einlagerungen aber sicherlich ein mehr zufälliges Verhalten zur Folge gehabt hätten. Wie bald darauf die Entdeckung des Raman-Effektes in Kristallen lehrte[1]), ist die temperaturunabhängige Streuung gerade durch diesen Effekt verursacht.

Eine weitere Bestätigung der Vermutung, daß ein Teil der Gesamtintensität der Streustrahlung auf die klassische Rayleighsche Streuung zurückzuführen ist, ergab sich aus der Messung der absoluten Intensität der Streustrahlung in Quarz, und zwar durch Vergleich mit der Streuung in Kohlensäure, deren absolute Intensität durch Messungen von Cabannes und anderen genügend genau bekannt ist[2]). Für das Verhältnis der Streuintensitäten von Quarz und Kohlensäure ergab sich experimentell ein Wert von 2,76. (Dabei ist natürlich nur der temperaturabhängige Anteil in Rechnung gesetzt.) In ähnlicher Weise wurde auch die Intensität der molekularen Streustrahlung in reinstem Steinsalz mit der in Quarz verglichen[3]). Die Autoren erhielten für das Verhältnis J_{NaCl}/J_{SiO_2} den Wert 0,69. Zunächst lag zum Vergleich mit theoretischen Werten nur die Theorie von Gans vor, die ja nur für isotrope Körper gilt. Immerhin zeigte ein Vergleich, daß sie für die genannten Verhältnisse nahezu richtige Werte liefert, wenn man für die in die Formeln eingehenden optischen und elastischen Konstanten der Kristalle Mittelwerte einsetzt.

Schließlich wurde die Theorie für Kristalle ausgearbeitet[4]), worauf in § 3 noch eingegangen wird. Hier soll nur bemerkt werden, daß Leontowitsch und Mandelstam im Spezialfall des vollkommen isotropen festen Körpers etwas von Gans abweichende Gleichungen erhalten, was darauf zurückzuführen ist, daß bei Gans nicht genügend Rücksicht auf die gegenseitige Abhängigkeit der Volumenelemente genommen wurde. Die einzelnen Strahlenbündel der Streustrahlung können nicht mehr wie bei Gasen als vollkommen inkohärent angesehen werden. Man muß daher erst den elektrischen Vektor der Streustrahlung über die Volumenelemente integrieren und dann die Intensität des gesamten Volumens berechnen und nicht,

---

[1]) Gr. Landsberg u. L. Mandelstam, ZS. f. Phys. **50**, 769, 1928; Naturwissensch. **16**, 558, 1928. — [2]) Gr. Landsberg u. K. Wulfsohn, ZS. f. Phys. **58**, 95, 1929. — [3]) Gr. Landsberg u. S. L. Mandelstam jun., ebenda **73**, 502, 1932. — [4]) M. Leontowitsch u. S. Mandelstam jun., Phys. ZS. d. Sowjetunion **1**, 317, 1932.

wie es Gans getan hat, die Gesamtintensität aus der Streuintensität der einzelnen Volumenelemente ableiten. Der zahlenmäßige Unterschied im Ergebnis ist allerdings gering. Für Glas erhält man nach der Gansschen Formel einen um etwa 10% kleineren Wert der Streuintensität als nach der korrekten Formel.

Bei der Ableitung der Formeln für Quarz ist übrigens den russischen Forschern ein Fehler unterlaufen, auf den wir noch zurückkommen. Eliminiert man diesen, so ergibt sich theoretisch für das Verhältnis J_{NaCl}/J_{SiO_2} der Wert 0,46, der als ein Mittelwert anzusehen ist, da die Intensität bei Quarz von der Kristallorientierung abhängt. Leontowitsch und Mandelstam erhalten dafür 0,79; die Übereinstimmung mit dem Experiment, das 0,69 lieferte, ist also in Wirklichkeit wesentlich schlechter als die russischen Autoren annehmen.

§ 3. Theorie der Rayleighschen Streustrahlung in Kristallen. Im folgenden soll eine ausführliche Diskussion der Streustrahlung in Kristallen im Anschluß an die in § 2 genannten Theorien erfolgen, wobei nun insbesondere die bisher nicht behandelte Abhängigkeit von der kristallographischen Orientierung und die Depolarisation der Streustrahlung beachtet werden soll. Dabei beschränken wir uns nicht auf trigonale Kristalle, sondern erweitern die Berechnung u. a. auf das rhombische System.

Der Grundgedanke, der den obigen Theorien zugrunde liegt, ist in Anlehnung an die Rayleighsche Deutung des Himmelsblaues und die Einsteinsche Theorie der Opaleszenz in Flüssigkeiten folgender: Der Kristall wird als Kontinuum aufgefaßt; in ihm finden dauernd unregelmäßige Deformationen und damit verbundene Dichteschwankungen statt. Diese rufen eine entsprechende Schwankung des Dielektrizitätstensors hervor, deren Größe von den sogenannten „elastisch-optischen Konstanten“[1]) abhängt. Fällt nun eine Lichtwelle in den Kristall ein, dann induziert sie in den einzelnen Volumenelementen Dipolmomente, die der erregenden Feldstärke und den DK-Schwankungen proportional sind. Es werden also periodisch veränderliche Dipolmomente erzeugt, die die Streustrahlung aussenden.

Diese Kontinuumstheorie, in die die Struktur des Kristalls nur auf dem Umweg über die Symmetrieverhältnisse der elastischen und elastisch-optischen Konstanten eingeht, muß im Prinzip nur als Ersatz für eine streng molekulare Theorie, wie sie bei Gasen üblich ist, gelten; bei einer solchen Molekulartheorie müßte man zunächst die Streustrahlung eines

[1]) Vgl. F. Pockels, Lehrbuch der Kristalloptik, und Geiger-Scheels Handb. d. Phys. XXI, S. 832ff.

Moleküls berechnen und dann unter Berücksichtigung der gesetzmäßigen Lagerung der Moleküle im Kristall und ihrer gegenseitigen Abhängigkeit die Gesamtstrahlung ableiten, ein Verfahren, das praktisch kaum zum Erfolg führen dürfte.

Es bedarf keiner besonderen Rechtfertigung, wenn wir die Theorie auf klassischer Grundlage durchführen. Eine quantentheoretische Behandlung der Streustrahlung in Kristallen hat Tamm[1]) in allgemeiner Form gegeben. Klassische und Quantentheorie liefern praktisch dasselbe, sie unterscheiden sich nur unwesentlich in der Art der Temperaturabhängigkeit. Bei Zimmertemperatur ist aber dieser Unterschied belanglos.

Bei der Darstellung der Theorie[2]) gehen wir aus von den Schwankungen des Dielektrizitätstensors eines beliebigen Kristalls, die nach Pockels gegeben sind durch die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned}
\Lambda_{11} &\equiv \varepsilon_{11} - \varepsilon_{11}^0 = (p_{11}a + p_{12}b + p_{13}c + 2p_{14}l + 2p_{15}m + 2p_{16}n)\mu^4,\\
\Lambda_{22} &\equiv \varepsilon_{22} - \varepsilon_{22}^0 = (p_{21}a + p_{22}b + p_{23}c + 2p_{24}l + 2p_{25}m + 2p_{26}n)\mu^4,\\
\Lambda_{33} &\equiv \varepsilon_{33} - \varepsilon_{33}^0 = (p_{31}a + \cdots + 2p_{36}n)\mu^4,\\
\Lambda_{23} &\equiv \varepsilon_{23} - \varepsilon_{23}^0 = (p_{41}a + \cdots + 2p_{46}n)\mu^4,\\
\Lambda_{13} &\equiv \varepsilon_{13} - \varepsilon_{13}^0 = (p_{51}a + \cdots + 2p_{53}n)\mu^4,\\
\Lambda_{12} &\equiv \varepsilon_{12} - \varepsilon_{12}^0 = (p_{61}a + p_{62}b + p_{63}c + 2p_{64}l + 2p_{65}m + 2p_{66}n)\mu^4.
\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Hierin ist μ der Brechungsindex, für den hier ohne Rücksicht auf etwaige Doppelbrechung ein mittlerer Wert eingesetzt worden ist. Diese Vereinfachung ist erlaubt[3]). Die ε_{ik}^0 sind die Komponenten des Dielektrizitätstensors im undeformierten Zustande, ε_{ik} seine Komponenten im deformierten Zustande.

Die p_{ik} sind die „elastisch-optischen" Konstanten. Bekanntlich vereinfacht sich das Schema der p_{ik} je nach den Symmetrieverhältnissen des betreffenden Kristalls. Wir spezialisieren das Schema auf folgende Kristallsysteme: 1. rhombische Kristalle, 2. eine Gruppe von rhomboedrischen Kristallen, zu denen von den 32 Symmetrieklassen in neuerer Bezeichnungsweise die Klassen C_{3v}, D_3, D_{3d}[4]) gehören, 3. tetragonale

[1]) Ig. Tamm, ZS. f. Phys. **60**, 345, 1930. — [2]) In der Bezeichnungsweise schließen wir uns im allgemeinen an die von Leontowitsch und Mandelstam an. — [3]) Vgl. M. Leontowitsch u. S. Mandelstam jun., l. c. — [4]) Über die Bezeichnungen vgl. Handb. d. Phys. VI, S. 404ff. und XXIV, S. 199ff. Die Buchstaben und Ziffern lassen symbolisch die Symmetrieelemente der betreffenden Klasse erkennen: C_n bedeutet allgemein das Vorhandensein einer n-zähligen Symmetrieachse. D_n bedeutet: eine Hauptachse und n dazu senkrechte zweizählige Nebenachsen; $D_2 \equiv V$; h, d und v bezeichnen bzw. horizontale, diagonale, vertikale Symmetrieebenen usw. Für uns genügt es, diese Bezeichnungen als unterscheidende Namen zu betrachten. Zu D_3 gehört Quarz, zu D_{3d} (trigonale Holoedrie) Kalkspat.

Symmetrieklassen C_{4v}, V_d, D_4, D_{4h}. Die übrigen trigonalen und tetragonalen Klassen bieten zunächst kein Interesse. Wir erhalten die folgenden Schemata, deren Anordnung keiner näheren Erläuterung bedarf.

$$\text{Rhombisch:} \quad \begin{vmatrix} p_{11} & p_{12} & p_{13} & 0 & 0 & 0 \\ p_{21} & p_{22} & p_{23} & 0 & 0 & 0 \\ p_{31} & p_{32} & p_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & p_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & p_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & p_{66} \end{vmatrix} \tag{2}$$

$$\text{Rhomboedrisch:} \quad \begin{vmatrix} p_{11} & p_{12} & p_{13} & p_{14} & 0 & 0 \\ p_{12} & p_{11} & p_{13} & -p_{14} & 0 & 0 \\ p_{31} & p_{31} & p_{33} & 0 & 0 & 0 \\ p_{41} & -p_{41} & 0 & p_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & p_{44} & p_{41} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & p_{14} & \frac{1}{2}(p_{11}-p_{12}) \end{vmatrix} \tag{3}$$

$$\text{Tetragonal:} \quad \begin{vmatrix} p_{11} & p_{12} & p_{13} & 0 & 0 & 0 \\ p_{12} & p_{11} & p_{13} & 0 & 0 & 0 \\ p_{31} & p_{31} & p_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & p_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & p_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & p_{66} \end{vmatrix} \tag{4}$$

Man kann leicht noch weiter spezialisieren: für alle hexagonalen Symmetrieklassen ist in (3) $p_{41} = p_{14} = 0$ zu setzen. Für reguläre Kristalle setzt man in (4) $p_{13} = p_{31} = p_{12}$, $p_{33} = p_{11}$ und $p_{66} = p_{44}$; für den amorphen Zustand gilt dazu noch $p_{44} = \frac{p_{11} - p_{12}}{2}$.

Ferner bedeuten in (1) die Größen a, b, c, l, m, n die elastischen Verzerrungen, die sich in bekannter Weise aus den Verrückungskomponenten u, v, w berechnen:

$$a = \frac{\partial u}{\partial X}, \quad b = \frac{\partial v}{\partial Y}, \quad c = \frac{\partial w}{\partial Z},$$

$$l = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v}{\partial Z} + \frac{\partial w}{\partial Y}\right), \quad m = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial w}{\partial X} + \frac{\partial u}{\partial Z}\right), \quad n = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial Y} + \frac{\partial v}{\partial X}\right).$$

Die Koordinatenachsen X, Y, Z, auf die sich die Komponenten beziehen, stellen dabei ein *im Kristall festliegendes*, rechtwinkliges Koordinatensystem

dar. Indizes, die sich auf diese kristallfesten Achsen beziehen, sollen auch mit 1, 2, 3 bezeichnet werden. Die spezielle Lage dieses Systems wird später genauer präzisiert werden.

Die Verzerrungen kann man in einem Würfel von der Kantenlänge L, die groß gegenüber der Wellenlänge des einfallenden Lichtes sei, in dreifache Fourier-Reihen entwickeln. Man setzt

$$\left.\begin{aligned} a &= \sum_{\varrho}\sum_{\sigma}\sum_{\tau} A_{\varrho\sigma\tau}\cos k_1 X \cos k_2 Y \cos k_3 Z, \\ b &= \sum_{\varrho}\sum_{\sigma}\sum_{\tau} B_{\varrho\sigma\tau}\cos k_1 X \cos k_2 Y \cos k_3 Z, \\ c &= \sum_{\varrho}\sum_{\sigma}\sum_{\tau} C_{\varrho\sigma\tau}\cos k_1 X \cos k_2 Y \cos k_3 Z; \end{aligned}\right\} \tag{5a}$$

daraus folgt auf Grund der Definition von l, m, n:

$$\left.\begin{aligned} l &= -\frac{1}{2}\sum_{\varrho}\sum_{\sigma}\sum_{\tau}\left(B_{\varrho\sigma\tau}\frac{\tau}{\sigma} + C_{\varrho\sigma\tau}\frac{\sigma}{\tau}\right)\cos k_1 X \sin k_2 Y \sin k_3 Z, \\ m &= -\frac{1}{2}\sum_{\varrho}\sum_{\sigma}\sum_{\tau}\left(C_{\varrho\sigma\tau}\frac{\varrho}{\tau} + A_{\varrho\sigma\tau}\frac{\tau}{\varrho}\right)\sin k_1 X \cos k_2 Y \sin k_3 Z, \\ n &= -\frac{1}{2}\sum_{\varrho}\sum_{\sigma}\sum_{\tau}\left(A_{\varrho\sigma\tau}\frac{\sigma}{\varrho} + B_{\varrho\sigma\tau}\frac{\varrho}{\sigma}\right)\sin k_1 X \sin k_2 Y \cos k_3 Z. \end{aligned}\right\} \tag{5b}$$

Dabei ist

$$k_1 = \frac{\pi\varrho}{L}, \quad k_2 = \frac{\pi\sigma}{L}, \quad k_3 = \frac{\pi\tau}{L}, \tag{5c}$$

wobei ϱ, σ, τ ganze Zahlen sind.

Wir wollen nun das von der einfallenden Lichtwelle in einem kleinen Kristallvolumenelement $\mathrm{d}\Omega$ induzierte Dipolmoment berechnen. Zu dem Zwecke führen wir noch ein *raumfestes* Koordinatensystem x, y, z ein, das folgendermaßen definiert ist: Die Einfallsrichtung des Primärstrahles sei die x-Achse, die Beobachtungsrichtung die y-Achse, die zu beiden senkrechte die z-Achse. Die experimentelle Anordnung ist also so vorausgesetzt, daß der „Streuwinkel" 90^0 beträgt. Nur dieser normale Fall wird hier behandelt.

Die einfallende Welle habe die Komponenten der elektrischen Feldstärke E_y^0 und E_z^0, für die die Beziehung gelte:

$$E_y^0 = A(t)\, e^{i(\omega t - s_0 x)}, \quad E_z^0 = B(t)\, e^{i(\omega t - s_0 x)} \tag{6}$$

$\left(\omega = \text{Frequenz}, s_0 = \frac{\omega}{V} = \frac{2\pi}{\lambda}, \lambda \text{ die Wellenlänge im Kristall}\right)$. Die Welle sei unpolarisiert, d. h. A und B sollen Funktionen von t derart sein, daß $\overline{A^2} = \overline{B^2}$, $\overline{AB} = 0$ gilt, wenn die Überstreichung zeitliche Mittelbildung andeutet[1]). Die Komponenten des induzierten Dipolmoments sind dann

$$P_x = \Lambda_{xy} E_y^0 + \Lambda_{xz} E_z^0, \quad P_z = \Lambda_{zy} E_y^0 + \Lambda_{zz} E_z^0. \tag{7}$$

Für Λ_{xy} usw. sind je nachdem, wie die im Kristall festliegenden Achsen 1, 2, 3 mit den im Raum festliegenden Achsen x, y, z zusammenfallen, die entsprechenden Λ_{ik}-Werte von Gl. (1) einzusetzen. Dabei sind je nach der Zuordnung sechs Fälle zu unterscheiden:

1a: $1 = x$, $2 = y$, $3 = z$.	1b: $1 = y$, $2 = x$, $3 = z$.
2a: $1 = y$, $2 = z$, $3 = x$.	2b: $1 = z$, $2 = y$, $3 = x$.
3a: $1 = z$, $2 = x$, $3 = y$.	3b: $1 = x$, $2 = z$, $3 = y$.

Die Fälle a und b unterscheiden sich jedesmal dadurch, daß der Kristall um die Achse 3, die wir bei einachsigen Kristallen später mit deren optischer Achse identifizieren werden, um 90° gedreht wurde, während sich die Fälle 1, 2, 3 untereinander durch die Stellung dieser Achse selbst im Raum unterscheiden. Im zweiten Falle fällt sie in die Einstrahlungsrichtung, im dritten in die Beobachtungsrichtung, im ersten Falle steht sie senkrecht zu beiden. Der Kristall selbst ist als Würfel ausgebildet zu denken, dessen Kanten parallel zu den Achsen 1, 2, 3 liegen.

Die Komponenten des elektrischen Vektors der Streustrahlung in einem Aufpunkt, dessen Entfernung vom streuenden Volumenelement $\mathrm{d}\Omega$ die Größe r hat, haben den Wert

$$\mathrm{d}E_x = \frac{\omega^2 \,\mathrm{d}\Omega}{4\pi c^2 r} P_x, \quad \mathrm{d}E_z = \frac{\omega^2 \,\mathrm{d}\Omega}{4\pi c^2 r} P_z, \tag{8}$$

wenn $\mathrm{d}\Omega$ klein gegen die Wellenlänge ist. P_x und P_z sind durch (7) gegeben. Wir setzen darin für Λ_{ik} die Werte aus (1) ein und dabei für die Verzerrungen in (1) die Reihenentwicklung (5). Dann integrieren wir über ein endliches Streuvolumen der Größe L^3 $(L \gg \lambda)$. Die Tatsache, daß die in den einzelnen Volumenelementen von L^3 gestreuten Lichtwellen eine Phasenverschiebung

[1]) Im strengen Sinne kann die durch (6) dargestellte Welle nicht als monochromatisch angesehen werden, da nur ein unendlich langer, notwendig polarisierter Wellenzug monochromatisch sein kann. Praktisch ist diese Unterscheidung hier ohne Bedeutung.

gegeneinander besitzen, berücksichtigen wir in der Weise, daß wir für E_y^0 und E_z^0 entsprechend verschieden „retardierte" Werte einsetzen; man erhält so schließlich[1]):

$$\left.\begin{aligned} E_x &= C e^{i\omega\left(t-\frac{r_0}{V}\right)} \sum_{\varrho\sigma\tau} \left(A \underset{\varrho\sigma\tau}{\Gamma_{xy}} + B \underset{\varrho\sigma\tau}{\Gamma_{xz}}\right) \\ &\qquad \frac{L^3}{8} \frac{\sin(s_0 - s_x - k_x)\frac{L}{2}}{(s_0 - s_x - k_x)\frac{L}{2}} \frac{\sin(s_y - k_y)\frac{L}{2}}{(s_y - k_y)\frac{L}{2}} \frac{\sin(s_z - k_z)\frac{L}{2}}{(s_z - k_z)\frac{L}{2}}, \\ E_z &= C e^{i\omega\left(t-\frac{r_0}{V}\right)} \sum_{\varrho\sigma\tau} \left(A \underset{\varrho\sigma\tau}{\Gamma_{yz}} + B \underset{\varrho\sigma\tau}{\Gamma_{zz}}\right) \\ &\qquad \frac{L^3}{8} \frac{\sin(s_0 - s_x - k_x)\frac{L}{2}}{(s_0 - s_x - k_x)\frac{L}{2}} \frac{\sin(s_y - k_y)\frac{L}{2}}{(s_y - k_y)\frac{L}{2}} \frac{\sin(s_z - k_z)\frac{L}{2}}{(s_z - k_z)\frac{L}{2}}. \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

C ist eine Konstante, r_0 der Abstand des Aufpunktes vom Mittelpunkt von L^3; s_x, s_y, s_z die Komponenten des Vektors $\frac{2\pi}{\lambda}\mathfrak{e}$, wenn $\mathfrak{e}$ den Einheitsvektor in der Richtung von r_0 bedeutet. Da wir uns auf den Fall beschränkt haben, bei dem der Aufpunkt in der y-Achse liegt (90°-Streuung), ist für uns immer

$$s_x = s_z = 0 \quad s_y = \frac{2\pi}{\lambda} = s_0. \quad (9a)$$

Die Abkürzungen Γ_{xy} enthalten die Verzerrungskomponenten und die elastisch-optischen Konstanten. Man erhält die Γ_{ik} in einfacher Weise aus den A_{ik} dadurch, daß man in (1) an Stelle der Fourier-Entwicklungen (5) der a, b, c usw. nur die entsprechenden Koeffizienten der Reihen (5) für ein bestimmtes Wertetripel ϱ, σ, τ einsetzt. Z. B. ist

$$\left.\begin{aligned} \underset{\varrho\sigma\tau}{\Gamma_{11}} &= p_{11} A_{\varrho\sigma\tau} + p_{12} B_{\varrho\sigma\tau} + p_{13} C_{\varrho\sigma\tau} - p_{14}\left(B_{\varrho\sigma\tau}\frac{\tau}{\sigma} + C_{\varrho\sigma\tau}\frac{\sigma}{\tau}\right) \\ &\quad - p_{15}\left(C_{\varrho\sigma\tau}\frac{\varrho}{\tau} + A_{\varrho\sigma\tau}\frac{\tau}{\varrho}\right) - p_{16}\left(A_{\varrho\sigma\tau}\frac{\sigma}{\varrho} + B_{\varrho\sigma\tau}\frac{\varrho}{\sigma}\right) \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

usw. für die übrigen Γ_{ik}.

[1]) M. Leontowitsch u. S. Mandelstam jun., l. c.

Aus den Amplituden E_x, E_z (die schon für ein endliches Volumen gelten!) berechnet man nun durch zeitliche Mittelbildung die Intensitäten $\overline{E_x^2}$, $\overline{E_z^2}$. Wir erhalten, wenn wir beachten, daß $\overline{A^2} = \overline{B^2}$ und $\overline{AB} = 0$,

$$\left.\begin{aligned} J_x = \overline{E_x^2} &= \text{const} \cdot \sum_{\varrho\sigma\tau} [\overline{\Gamma^2_{xy}}_{\varrho\sigma\tau} + \overline{\Gamma^2_{xz}}_{\varrho\sigma\tau}] \\ &\left(\frac{\sin(s_0 - s_x - k_x)\frac{L}{2}}{(s_0 - s_x - k_x)\frac{L}{2}}\right)^2 \left(\frac{\sin(s_y - k_y)\frac{L}{2}}{(s_y - k_y)\frac{L}{2}}\right)^2 \left(\frac{\sin(s_z - k_z)\frac{L}{2}}{(s_z - k_z)\frac{L}{2}}\right)^2, \\ J_z = \overline{E_z^2} &= \text{const} \cdot \sum_{\varrho\sigma\tau} [\overline{\Gamma^2_{yz}}_{\varrho\sigma\tau} + \overline{\Gamma^2_{zz}}_{\varrho\sigma\tau}] \\ &\left(\frac{\sin(s_0 - s_x - k_x)\frac{L}{2}}{(s_0 - s_x - k_x)\frac{L}{2}}\right)^2 \left(\frac{\sin(s_y - k_y)\frac{L}{2}}{(s_y - k_y)\frac{L}{2}}\right)^2 \left(\frac{\sin(s_z - k_z)\frac{L}{2}}{(s_z - k_z)\frac{L}{2}}\right)^2 \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

Daß wir die Mittelbildung erst jetzt, d. h. *nach* der Integration vorgenommen haben, bildet den schon in § 2 erwähnten Unterschied gegenüber der Gansschen Theorie, die durch die schon an früherer Stelle ausgeführte Mittelbildung eine teilweise Kohärenz der Streustrahlung unberücksichtigt läßt.

Nun sind von den sin-Gliedern der Summe wegen $L \gg \lambda$ nur die Glieder von Bedeutung, für die $s_0 - s_x - k_x = 0$, $s_y - k_y = 0$ und $s_z - k_z = 0$ ist. Das liefert eine einfache Bedingung für die ϱ, σ, τ. Denn es ist z. B. im Falle 1a: $s_x = s_1$, $s_y = s_2$, $s_z = s_3$, also nach (9a) $s_1 = s_3 = 0$, $s_2 = s_0$. Daraus folgt: $s_0 - k_1 = 0$, $s_0 - k_2 = 0$, $k_3 = 0$ und nach (5c)

$$\varrho = \sigma = \frac{s_0 L}{\pi}, \quad \tau = 0.$$

Ebenso verfährt man in den übrigen Fällen, und man erhält das folgende Schema in bezug auf ϱ, σ, τ:

$$\left.\begin{matrix}1\,a\\1\,b\end{matrix}\right\} \varrho = \sigma,\ \tau = 0; \quad \left.\begin{matrix}2\,a\\3\,b\end{matrix}\right\} \varrho = \tau,\ \sigma = 0; \quad \left.\begin{matrix}2\,b\\3\,a\end{matrix}\right\} \sigma = \tau,\ \varrho = 0. \quad (12)$$

Es genügt daher, von der Summe in (11) nur je ein Glied für die speziellen Werte $\varrho = \sigma$, $\tau = 0$, bzw. entsprechend in den anderen Fällen, zu betrachten. Da $\sin x/x$ mit verschwindendem x die Einheit erreicht, erhält man schließlich

$$\left.\begin{aligned} \overline{E_x^2} &= \text{const} \cdot (\overline{\Gamma^2_{xy}} + \overline{\Gamma^2_{xz}}), \\ \overline{E_z^2} &= \text{const} \cdot (\overline{\Gamma^2_{yz}} + \overline{\Gamma^2_{zz}}). \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

Auf den Wert der Konstanten kommt es uns nicht an. Sie ist vom Material nur durch den Faktor μ^8 abhängig (μ = Brechungsindex).

Für den Depolarisationsgrad erhalten wir demnach

$$\varrho = \frac{\overline{E_x^2}}{\overline{E_z^2}} = \frac{\overline{\Gamma_{xy}^2} + \overline{\Gamma_{xz}^2}}{\overline{\Gamma_{yz}^2} + \overline{\Gamma_{zz}^2}}. \tag{14}$$

Die Werte von ϱ für die sechs verschiedenen Fälle erhält man dann, indem man für x, y, z nach Vorschrift die Zahlen 1, 2, 3 einsetzt und (12) berücksichtigt.

Die relativen Intensitäten der (nicht in Komponenten zerlegten) Gesamtstreustrahlung werden gegeben durch

$$J \sim \overline{\Gamma_{xy}^2} + \overline{\Gamma_{xz}^2} + \overline{\Gamma_{yz}^2} + \overline{\Gamma_{zz}^2}. \tag{14a}$$

Danach sind die Gesamtintensitäten in je zwei Fällen einander gleich, nämlich, wenn die x- und y-Achsen miteinander vertauscht werden; es geht dann Fall 1a in 1b, 2a in 3b und 2b in 3a über, und es ändert sich in (14a) nur die Reihenfolge der Summanden. D. h. aber, die Vertauschung von Einstrahlungs- und Beobachtungsrichtung ist für die Gesamtintensität gleichgültig; für die Gesamtintensität, nicht aber für die Einzelkomponenten, gilt also der Helmholtzsche Reziprozitätssatz. Dagegen ist die Intensität verschieden groß, wenn der Kristall um die x- oder y-Achse gedreht wird. Dann geht Fall 2a in Fall 2b, Fall 3a in 3b über, und es wird im Fall 2 durch die Drehung y mit z vertauscht, im anderen Falle z mit x. Dieser Unterschied in der Intensität verschwindet, wie später gezeigt werden soll, im allgemeinen selbst dann nicht, wenn die Drehungsachse mit der „optischen" Achse eines einachsigen Kristalls, um die normalerweise optisch Isotropie herrschen sollte, zusammenfällt. Die numerische Rechnung wird allerdings lehren, daß i. a. der Unterschied in der *Gesamtintensität* nur gering ist und kaum praktisch beobachtet werden kann. Andere Verhältnisse werden sich jedoch für den Depolarisationsgrad ergeben, für den dieser Effekt in allen Fällen vorhanden ist und zum Teil gut beobachtbare Werte annimmt.

Es gilt nun, die Mittelwerte $\overline{\Gamma_{ik}^2}$ nach (10), also im wesentlichen die Mittelwerte $\overline{A_{\varrho\sigma\tau}^2}$, $\overline{B_{\varrho\sigma\tau}^2}$, $\overline{A_{\varrho\sigma\tau} B_{\varrho\sigma\tau}}$ usw. zu bestimmen.

Dazu gehen wir von der elastischen Energie $\mathrm{d}U$ des Volumenelementes $\mathrm{d}\Omega$ aus, die bekanntlich eine quadratische Form der Verzerrungskomponenten ist. Allgemein schreibt man unter Benutzung der sogenannten Elastizitätsmoduln c_{ik}:

$$\mathrm{d}U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{6} \sum_{k=1}^{6} c_{ik} \delta_i \delta_k \, \mathrm{d}\Omega, \tag{15}$$

wo δ_1, δ_2, δ_3 bzw. gleich a, b, c und δ_4, δ_5, δ_6 bzw. gleich $2l$, $2m$, $2n$ zu setzen ist.

Wie oben bei den elastisch-optischen Konstanten sind für die für uns in Betracht kommenden Kristallsysteme die 21 Koeffizienten nach den folgenden Schemata zu spezialisieren:

$$\text{Rhombisch:} \quad \begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{vmatrix} \tag{16}$$

$$\text{Rhomboedrisch:} \quad \begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & -c_{14} & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ c_{14} & -c_{14} & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & c_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{14} & \tfrac{1}{2}(c_{11}-c_{12}) \end{vmatrix} \tag{17}$$

$$\text{Tetragonal:} \quad \begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{vmatrix} \tag{18}$$

Für hexagonale Systeme gilt in (17) $c_{14} = 0$, und für reguläre ist in (18) zu setzen: $c_{13} = c_{12}$, $c_{33} = c_{11}$, $c_{66} = c_{44}$; dazu kommt für amorphe Körper die Beziehung $c_{44} = \frac{c_{11} - c_{12}}{2}$.

Zur Mittelwertbildung integrieren wir $\mathrm{d}U$ über den Würfel von der Kantenlänge L. Unter Berücksichtigung von (5) und unter Benutzung der Tatsache, daß bei der Integration nur die cos- und sin-Quadrate endliche Beiträge zum Integral liefern, erhalten wir unter sofortiger Spezialisierung für die drei Kristallsysteme[1]):

$$\text{Rhombisch:} \quad U = \text{const} \cdot \sum_{\varrho} \sum_{\sigma} \sum_{\tau} \Big\{ \frac{c_{11}}{2} A^2 + \frac{c_{22}}{2} B^2 + \frac{c_{33}}{2} C^2 + c_{12} AB + c_{13} AC + c_{23} BC + \frac{c_{44}}{2}\Big(B^2 \frac{\tau^2}{\sigma^2} + C^2 \frac{\sigma^2}{\tau^2} + 2BC\Big) + \frac{c_{55}}{2}\Big(C^2 \frac{\varrho^2}{\tau^2} + A^2 \frac{\tau^2}{\varrho^2} + 2AC\Big) + \frac{c_{66}}{2}\Big(A^2 \frac{\sigma^2}{\varrho^2} + B^2 \frac{\varrho^2}{\sigma^2} + 2AB\Big)\Big\}, \tag{19a}$$

[1]) Die Indizes $\varrho\sigma\tau$ der Koeffizienten $A_{\varrho\sigma\tau}$ usw. lassen wir der Einfachheit halber in Zukunft fort.

Rhomboedrisch: $$U = \text{const} \cdot \sum_{\varrho} \sum_{\sigma} \sum_{\tau} \left\{ \frac{c_{11}}{2}(A^2 + B^2) + \frac{c_{33}}{2} C^2 + c_{12} AB + c_{13}(BC + AC) + \frac{c_{44}}{2}\left(C^2 \frac{\sigma^2 + \varrho^2}{\tau^2} + B^2 \frac{\tau^2}{\sigma^2} + A^2 \frac{\tau^2}{\varrho^2} + 2AC + 2BC \right) + \frac{c_{11} - c_{12}}{4}\left(A^2 \frac{\sigma^2}{\varrho^2} + B^2 \frac{\varrho^2}{\sigma^2} + 2AB \right) \right\}, \tag{19b}$$

Tetragonal: $$U = \text{const} \cdot \sum_{\varrho} \sum_{\sigma} \sum_{\tau} \left\{ \frac{c_{11}}{2}(A^2 + B^2) + \frac{c_{33}}{2} C^2 + c_{12} AB + c_{13}(BC + AC) + \frac{c_{44}}{2}\left(C^2 \frac{\sigma^2 + \varrho^2}{\tau^2} + B^2 \frac{\tau^2}{\sigma^2} + A^2 \frac{\tau^2}{\varrho^2} + 2AC + 2BC \right) + \frac{c_{66}}{2}\left(A^2 \frac{\sigma^2}{\varrho^2} + B^2 \frac{\varrho^2}{\sigma^2} + 2AB \right) \right\}. \tag{19c}$$

U kann jetzt als quadratische Form von A, B und C angesehen werden. Wir führen nun eine „Hauptachsentransformation" durch, so daß U eine rein quadratische Form von neuen Variabeln X_i ($i = 1, 2, 3$) wird. Zu dem Zwecke setzen wir:

$$\left.\begin{aligned} A &= \alpha_1 X_1 + \beta_1 X_2 + \gamma_1 X_3, \\ B &= \beta_2 X_2 + \gamma_2 X_3, \\ C &= \gamma_3 X_3 \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

und bestimmen die α_1 bis γ_3 so, daß

$$U = \sum_{\varrho} \sum_{\sigma} \sum_{\tau} \left(X_1^2 + X_2^2 + X_3^2 \right) \tag{21}$$

wird.

Wenn U aber so dargestellt ist, dann läßt sich der auf jede Koordinate X_i („Freiheitsgrad") entfallende mittlere Energiebetrag sofort angeben. Es ist dann bekanntlich nach allgemeinen Grundsätzen der Statistik

$$\overline{X_i^2} = \frac{kT}{2}, \quad \overline{X_i X_k} = 0$$

(k = Boltzmannsche Konstante, T = absolute Temperatur).

Hieraus und aus (20) folgt sofort:

$$\left.\begin{aligned} \overline{A^2} &= (\alpha_1^2 + \beta_1^2 + \gamma_1^2)\frac{kT}{2}, & \overline{AB} &= (\beta_1\beta_2 + \gamma_1\gamma_2)\frac{kT}{2}, \\ \overline{B^2} &= (\beta_2^2 + \gamma_2^2)\frac{kT}{2}, & \overline{BC} &= (\gamma_2\gamma_3)\frac{kT}{2}, \\ \overline{C^2} &= \gamma_3^2 \frac{kT}{2}, & \overline{AC} &= (\gamma_1\gamma_3)\frac{kT}{2}. \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Die α_1 usw. erhalten wir aus (19), (20) und (21), wie schon angedeutet, durch Koeffizientenvergleichung. Wir können allgemein schreiben, wenn D, E, F, G, H, J Abkürzungen für Ausdrücke aus den elastischen Konstanten bedeuten, die unten definiert werden sollen:

$$\left.\begin{aligned} \alpha_1^2 = \frac{2}{D},\ \beta_1^2 = \frac{2}{D}\frac{E^2}{FD-E^2},\ \beta_2^2 = \frac{2D}{FD-E^2},\ \beta_1\beta_2 = -\frac{2E}{FD-E^2},\\ \gamma_3^2 = \frac{2D(FD-E^2)}{(FD-E^2)(HD-G^2)-(EG-JD)^2},\\ \gamma_2 = \gamma_3\frac{EG-JD}{FD-E^2},\ \gamma_1 = -\frac{E\gamma_2+G\gamma_3}{D}. \end{aligned}\right\} \quad (23)$$

Die genannten Abkürzungen haben folgende Bedeutung:

1. Im rhombischen System:

$$\left.\begin{aligned} D = c_{11}+c_{55}\frac{\tau^2}{\varrho^2}+c_{66}\frac{\sigma^2}{\varrho^2},\ E = c_{12}+c_{66},\ F = c_{22}+c_{44}\frac{\tau^2}{\sigma^2}+c_{66}\frac{\varrho^2}{\sigma^2},\\ G = c_{12}+c_{55},\ H = c_{33}+c_{44}\frac{\sigma^2}{\tau^2}+c_{55}\frac{\varrho^2}{\tau^2},\ J = c_{23}+c_{44}. \end{aligned}\right\}$$

2. Im rhomboedrischen System:

$$\left.\begin{aligned} D = c_{11}+c_{44}\frac{\tau^2}{\varrho^2}+\frac{c_{11}-c_{12}}{2}\frac{\sigma^2}{\varrho^2},\ E = c_{12}+\frac{c_{11}-c_{12}}{2},\\ F = c_{11}+c_{44}\frac{\tau^2}{\sigma^2}+\frac{c_{11}-c_{12}}{2}\frac{\varrho^2}{\sigma^2},\ G = c_{13}+c_{44},\\ H = c_{33}+c_{44}\frac{\sigma^2+\varrho^2}{\tau^2},\ J = c_{13}+c_{44}. \end{aligned}\right\} \quad (24)$$

3. Im tetragonalen System:

$$\left.\begin{aligned} D = c_{11}+c_{44}\frac{\tau^2}{\varrho^2}+c_{66}\frac{\sigma^2}{\varrho^2},\ E = c_{12}+c_{66},\\ F = c_{11}+c_{44}\frac{\tau^2}{\sigma^2}+c_{66}\frac{\varrho^2}{\sigma^2},\ G = c_{13}+c_{44} = J,\\ H = c_{33}+c_{44}\frac{\sigma^2+\varrho^2}{\tau^2}. \end{aligned}\right\}$$

Die weitere Rechnung zur Bestimmung von $\overline{\Gamma_{ik}^2}$ sei nur an dem Beispiel für $\overline{\Gamma_{11}^2}$ im trigonalen System durchgeführt. Für die übrigen Größen ist der Gang der Rechnung genau derselbe. Aus (10) folgt

$$\begin{aligned} \overline{\Gamma_{11}^2} = p_{11}^2\overline{A^2}+p_{12}^2\overline{B^2}+p_{13}^2\overline{C^2}+2p_{11}p_{12}\overline{AB}+2p_{11}p_{13}\overline{AC}\\ +2p_{12}p_{13}\overline{BC}+p_{14}^2\left(\overline{B^2}\frac{\tau^2}{\sigma^2}+\overline{C^2}\frac{\sigma^2}{\tau^2}+2\overline{BC}\right)-\left[2p_{11}p_{14}\left(\overline{AB}\frac{\tau}{\sigma}+\overline{AC}\frac{\sigma}{\tau}\right)\right.\\ \left.+2p_{12}p_{14}\left(\overline{B^2}\frac{\tau}{\sigma}+\overline{BC}\frac{\sigma}{\tau}\right)+2p_{13}p_{14}\left(\overline{BC}\frac{\tau}{\sigma}+\overline{C^2}\frac{\sigma}{\tau}\right)\right]. \end{aligned} \quad (25)$$

Für $\overline{A^2}$ usw. werden die Werte aus (22), (23) und (24) eingesetzt. Dabei müssen wir von jetzt an unsere früher definierten Fälle 1a bis 3b explizit einführen. Für Fall 1a und 1b z. B. ist $\tau = 0$ und $\varrho = \sigma$ zu setzen. Dann fallen einige Glieder in (25) weg. Bei einigen anderen Gliedern tritt τ^2 und τ im Nenner auf, jedoch ist dies keine Schwierigkeit, da $\overline{C^2}/\tau^2$, wie eine elementare Rechnung zeigt, nach (23) und (24) endlich bleibt und von ϱ, σ unabhängig wird; $\overline{C^2}/\tau$ verschwindet. Analog ist es in den übrigen Fällen.

Die Endformeln gestalten sich folgendermaßen:

A. *Rhombisches System*:

$$
\left.\begin{aligned}
&\text{1. Fall 1a: } \varrho_{1a} = \frac{\overline{\Gamma_{12}^2} + \overline{\Gamma_{13}^2}}{\overline{\Gamma_{23}^2} + \overline{\Gamma_{33}^2}};\ \text{Fall 1b: } \varrho_{1b} = \frac{\overline{\Gamma_{12}^2} + \overline{\Gamma_{23}^2}}{\overline{\Gamma_{13}^2} + \overline{\Gamma_{33}^2}}\ (\varrho = \sigma, \tau = 0),\\
&\overline{\Gamma_{22}^2} = \frac{p_{44}^2}{c_{44} + c_{55}} kT,\ \overline{\Gamma_{13}^2} = \frac{p_{55}^2}{c_{44} + c_{55}} kT,\ \overline{\Gamma_{12}^2} = p_{66}^2 \frac{c_{11} + c_{22} - 2c_{12}}{N} kT,\\
&\overline{\Gamma_{33}^2} = \frac{kT}{N}\left[p_{31}^2 (c_{22} + c_{66}) + p_{32}^2 (c_{11} + c_{66}) - 2\, p_{31}\, p_{32} (c_{12} + c_{66})\right],\\
&N = (c_{11} + c_{66})(c_{22} + c_{66}) - (c_{12} + c_{66})^2.\\
&\text{2. Fall 2a: } \varrho_{2a} = \frac{\overline{\Gamma_{13}^2} + \overline{\Gamma_{23}^2}}{\overline{\Gamma_{12}^2} + \overline{\Gamma_{22}^2}};\ \text{Fall 3b: } \varrho_{3b} = \frac{\overline{\Gamma_{13}^2} + \overline{\Gamma_{12}^2}}{\overline{\Gamma_{23}^2} + \overline{\Gamma_{22}^2}}\ (\varrho = \tau, \sigma = 0),\\
&\overline{\Gamma_{23}^2} = \frac{p_{44}^2}{c_{44} + c_{66}} kT,\ \overline{\Gamma_{13}^2} = p_{55}^2 \frac{c_{11} + c_{33} - 2c_{13}}{N} kT,\ \overline{\Gamma_{12}^2} = \frac{p_{66}^2}{c_{44} + c_{66}} kT,\\
&\overline{\Gamma_{22}^2} = \frac{kT}{N}\left[p_{21}^2 (c_{33} + c_{55}) + p_{23}^2 (c_{11} + c_{55}) - 2\, p_{21}\, p_{23} (c_{13} + c_{55})\right],\\
&N = (c_{33} + c_{55})(c_{11} + c_{55}) - (c_{13} + c_{55})^2.\\
&\text{3. Fall 2b: } \varrho_{2b} = \frac{\overline{\Gamma_{13}^2} + \overline{\Gamma_{23}^2}}{\overline{\Gamma_{12}^2} + \overline{\Gamma_{11}^2}};\ \text{Fall 3a: } \varrho_{3a} = \frac{\overline{\Gamma_{23}^2} + \overline{\Gamma_{12}^2}}{\overline{\Gamma_{13}^2} + \overline{\Gamma_{11}^2}}\ (\sigma = \tau, \varrho = 0),\\
&\overline{\Gamma_{23}^2} = p_{44}^2 \frac{c_{22} + c_{33} - 2c_{23}}{N} kT,\ \overline{\Gamma_{13}^2} = \frac{p_{55}^2}{c_{55} + c_{66}} kT,\ \overline{\Gamma_{12}^2} = \frac{p_{66}^2}{c_{55} + c_{66}} kT,\\
&\overline{\Gamma_{11}^2} = \frac{kT}{N}\left[p_{12}^2 (c_{33} + c_{44}) + p_{13}^2 (c_{22} + c_{44}) - 2\, p_{12}\, p_{13} (c_{23} + c_{44})\right],\\
&N = (c_{22} + c_{44})(c_{33} + c_{44}) - (c_{23} + c_{44})^2.
\end{aligned}\right\} \quad (26)
$$

Hiermit haben wir die Endformeln für den Depolarisationsgrad im rhombischen System abgeleitet und wenden sie nun auf einen speziellen

Fall, auf Topas, an, für den alle Koeffizienten c_{ik} und p_{ik} bekannt sind. Die Achsen X, Y, Z des im Kristall festgelegten Koordinatensystems, die den Indizes 1, 2, 3 der Größen Γ_{ik} entsprechen, sind dabei wie folgt festgelegt: Die Z-Achse steht senkrecht zur Basis und fällt mit der ersten Mittellinie zusammen. Die X-Achse steht senkrecht dazu in der Achsenebene (0 1 0), d. h. sie fällt mit der zweiten Mittellinie zusammen. Die Y-Achse ist die optische Normale.

Die Zahlenwerte der Koeffizienten sind folgende:

$$c_{11} = 28{,}7\ (10^6\ \mathrm{g/mm^2}),\ c_{22} = 35{,}60,\ c_{33} = 30{,}02,\ c_{44} = 11{,}04,\ c_{55} = 13{,}53,$$
$$c_{66} = 13{,}36,\ c_{12} = 12{,}84,\ c_{23} = 9{,}01,\ c_{13} = 8{,}61\ ^{1})$$

Ferner ist[2]):

$$p_{11} = -0{,}085,\quad p_{21} = 0{,}093,\quad p_{31} = 0{,}095,\quad p_{44} = -0{,}095,$$
$$p_{12} = 0{,}069,\quad p_{22} = -0{,}120,\quad p_{32} = 0{,}085,\quad p_{55} = -0{,}031,$$
$$p_{13} = 0{,}052,\quad p_{23} = 0{,}065,\quad p_{33} = -0{,}083,\quad p_{66} = -0{,}008.$$

Aus diesen Zahlenwerten erhält man die in Tabelle 1 enthaltenen Werte für ϱ und die Gesamtintensität J, letztere in willkürlichen Einheiten.

Tabelle 1. Topas.

Fall	ϱ	J
1a	0,068	6,427
1b	1,354	6,427
2a	1,860	6,131
2b	2,630	4,345
3a	1,835	4,345
3b	0,055	6,131

An dem Ergebnis ist interessant, daß hier tatsächlich ϱ die Einheit überschreiten kann in Übereinstimmung mit der in § 1 dargelegten Überlegung. Die J-Werte demonstrieren das oben erwähnte Helmholtzsche Reziprozitätsgesetz.

B. Der Fall des *tetragonalen Systems*[3]) läßt sich aus dem rhombischen leicht ableiten, wenn man in den Formeln für dieses System $c_{23} = c_{13}$, $c_{22} = c_{11}$, $c_{55} = c_{44}$ setzt und ferner $p_{55} = p_{44}$, $p_{22} = p_{11}$, $p_{23} = p_{13}$,

[1]) W. Voigt, Wied. Ann. **34**, 981, 1888. — [2]) R. Eppendahl, Ann. d. Phys. **61**, 591, 1920. — [3]) Es handelt sich um die Klassen C_{4v}, V_d, D_4, D_{4h}, vgl. S. 433.

$p_{32} = p_{31}$, $p_{21} = p_{12}$. Man sieht dann, daß der Unterschied der Fälle a und b verschwindet, wie es für die tetragonale Symmetrie auch zu erwarten war. Die Endformeln lauten:

$$\left.\begin{aligned}
\varrho_1 &= \frac{p_{44}^2 \dfrac{1}{2c_{44}} + p_{66}^2 \dfrac{2}{c_{11}+c_{12}+2c_{66}}}{p_{44}^2 \dfrac{1}{2c_{44}} + p_{31}^2 \dfrac{2}{c_{11}+c_{12}+2c_{66}}},\\
\varrho_2 &= \frac{p_{44}^2\left[\dfrac{1}{c_{44}+c_{66}} + \dfrac{c_{11}+c_{33}-2c_{13}}{N}\right]}{p_{66}^2 \dfrac{1}{c_{44}+c_{66}} + p_{12}^2 \dfrac{c_{33}+c_{44}}{N} + p_{13}^2 \dfrac{c_{11}+c_{44}}{N} - 2p_{12}p_{13}\dfrac{c_{13}+c_{44}}{N}},\\
\varrho_3 &= \frac{p_{66}^2 \dfrac{1}{c_{44}+c_{66}} + p_{44}^2 \dfrac{c_{11}+c_{33}-2c_{13}}{N}}{p_{44}^2 \dfrac{1}{c_{44}+c_{66}} + p_{12}^2 \dfrac{c_{33}+c_{44}}{N} + p_{13}^2 \dfrac{c_{11}+c_{44}}{N} - 2p_{12}p_{13}\dfrac{c_{13}+c_{44}}{N}},\\
N &= (c_{33}+c_{44})(c_{11}+c_{44}) - (c_{13}+c_{44})^2.
\end{aligned}\right\} \quad (27)$$

Vom tetragonalen System konnte kein spezieller Kristall diskutiert werden, da einerseits für experimentelle Untersuchungen nicht genügend große klare Kristalle vorkommen und anderseits die Koeffizienten c_{ik} und p_{ik} von keinem tetragonalen Kristall bekannt sind.

C. Der Vollständigkeit wegen seien hier noch die Formeln für *reguläre* und *amorphe* Körper angegeben, die man durch weitere Spezialisierung (vgl. S. 433 und 439) leicht erhält. Die Formeln stimmen mit denen von Leontowitsch und Mandelstam, l. c., überein.

Regulär:

$$\varrho = \frac{p_{44}^2\left(\dfrac{1}{2c_{44}} + \dfrac{2}{c_{11}+c_{12}+2c_{44}}\right)}{p_{44}^2 \dfrac{1}{2c_{44}} + p_{12}^2 \dfrac{2}{c_{11}+c_{12}+2c_{14}}}. \quad (28)$$

Für NaCl[1]) ($c_{11} = 4{,}77$, $c_{12} = 1{,}32$, $c_{44} = 1{,}294$, $p_{12} = 0{,}178$, $p_{44} = -0{,}0108$) erhält man $\varrho = 0{,}93\,\%$.

Amorph:

$$\varrho = \frac{p_{44}^2\left(\dfrac{1}{c_{11}-c_{12}} + \dfrac{1}{c_{11}}\right)}{p_{44}^2 \dfrac{1}{c_{11}-c_{12}} + p_{12}^2 \dfrac{1}{c_{11}}}. \quad (29)$$

[1]) W. Voigt, Wied. Ann. **35**, 651, 1888; F. Pockels, ebenda **39**, 440, 1890.

Für ein Glas mit mittleren Elastizitätskoeffizienten und elastisch-optischen Konstanten[1]) ergibt sich $\varrho = 5\,\%$.

D. Für das *rhomboedrische System* sind die Gleichungen etwas umständlicher. Wir schreiben daher nur die aus (23) zu entnehmenden Ausdrücke für α_1 usw. hin und die Werte von $\overline{\Gamma_{ik}^2}$ als Funktion der α_1 usw.

1. Fall 1a bzw. 1b ($\varrho = \sigma$, $\tau = 0$): $\varrho_{1a} = \dfrac{\overline{\Gamma_{12}^2} + \overline{\Gamma_{13}^2}}{\overline{\Gamma_{23}^2} + \overline{\Gamma_{33}^2}}$, $\varrho_{1b} = \dfrac{\overline{\Gamma_{12}^2} + \overline{\Gamma_{23}^2}}{\overline{\Gamma_{13}^2} + \overline{\Gamma_{33}^2}}$;

$$\left.\begin{aligned}
&\alpha_1^2 = \frac{2}{c_{11} + \dfrac{c_{11} - c_{12}}{2}},\ \beta_1^2 = \frac{2}{c_{11} + \dfrac{c_{11} - c_{12}}{2}} \frac{\dfrac{(c_{11} + c_{12})^2}{4}}{N},\\
&\beta_2^2 = \frac{2\left(c_{11} + \dfrac{c_{11} - c_{12}}{2}\right)}{N},\quad \beta_1 \beta_2 = -\frac{c_{11} + c_{12}}{N},\quad \frac{\gamma_3^2}{\tau^2} = \frac{1}{c_{44}},\\
&\gamma_2 = \gamma_1 = 0,\quad N = \left(c_{11} + \frac{c_{11} - c_{12}}{2}\right)^2 - \frac{(c_{11} + c_{12})^2}{4};
\end{aligned}\right\} \tag{30}$$

$$\left.\begin{aligned}
\overline{\Gamma_{23}^2} &= \frac{kT}{2}\left[p_{44}^2 \frac{\gamma_3^2}{\tau^2} + p_{41}^2 (\alpha_1^2 + \beta_1^2 + \beta_2^2 - 2\beta_1\beta_2)\right],\\
\overline{\Gamma_{13}^2} &= \frac{kT}{2}\left[p_{44}^2 \frac{\gamma_3^2}{\tau^2} + p_{41}^2 (\alpha_1^2 + \beta_1^2 + \beta_2^2 + 2\beta_1\beta_2)\right],\\
\overline{\Gamma_{12}^2} &= \frac{kT}{2}\left[p_{14}^2 \frac{\gamma_3^2}{\tau^2} + \frac{(p_{11} - p_{12})^2}{4}(\alpha_1^2 + \beta_1^2 + \beta_2^2 + 2\beta_1\beta_2)\right],\\
\overline{\Gamma_{33}^2} &= \frac{kT}{2}\, p_{31}^2 (\alpha_1^2 + \beta_1^2 + \beta_2^2 + 2\beta_1\beta_2).
\end{aligned}\right\} \tag{31}$$

Wir wollen gleich bemerken, daß ϱ_{1a} und ϱ_{1b} sich nur dadurch unterscheiden, daß $\overline{\Gamma_{23}^2}$ und $\overline{\Gamma_{13}^2}$ ihre Rolle tauschen. Da diese beiden Koeffizienten aber nach (31) verschieden sind, ist daher auch ϱ_{1a} ungleich ϱ_{1b}, obwohl beim Übergang von Stellung 1a zu 1b nur der Kristall um seine optische Achse — also in eine normalerweise optisch gleichwertige Stellung — gedreht wurde. Es ist bemerkenswert, daß dieser Effekt verschwindet, wenn man von dem hier betrachteten trigonalen System auf die hexagonale Symmetrie übergeht, wozu man in (31) nur noch $p_{14} = p_{41} = 0$ zu setzen hat, da dann $\overline{\Gamma_{13}^2} = \overline{\Gamma_{23}^2}$ wird.

---

[1]) $c_{11} = 7{,}5$, $c_{12} = 2{,}5$ ($E = 6250$ kg/mm², $F = 2500$ kg/mm²); $p_{12} = 0{,}195$, $p_{44} = -0{,}03$.

2. Fall 2a bzw. 3b ($\varrho = \tau,\ \sigma = 0$): $\varrho_{2a} = \dfrac{\overline{\Gamma_{13}^2} + \overline{\Gamma_{23}^2}}{\Gamma_{12}^2 + \Gamma_{22}^2}$, $\varrho_{3b} = \dfrac{\overline{\Gamma_{13}^2} + \overline{\Gamma_{12}^2}}{\overline{\Gamma_{23}^2} + \Gamma_{22}^2}$;

$$\left.\begin{aligned} \alpha_1^2 &= \frac{2}{c_{11} + c_{44}},\quad \frac{\beta_2^2}{\sigma^2} = \frac{2}{c_{44} + \dfrac{c_{11} - c_{12}}{2}},\\ \gamma_3^2 &= \frac{2\,(c_{11} + c_{44})}{(c_{11} + c_{44})\,(c_{33} + c_{44}) - (c_{13} + c_{44})^2},\quad \gamma_1 = -\gamma_3 \frac{c_{13} + c_{44}}{c_{11} + c_{44}},\\ \gamma_1 \gamma_3 &= -\gamma_3^2 \frac{c_{13} + c_{44}}{c_{11} + c_{44}},\quad \beta_1 = \gamma_2 = 0; \end{aligned}\right\} \quad (32)$$

$$\left.\begin{aligned} \overline{\Gamma_{23}^2} &= \frac{kT}{2}\left[p_{41}^2(\alpha_1^2 + \gamma_1^2) + p_{44}^2 \frac{\beta_2^2}{\sigma^2}\right],\\ \overline{\Gamma_{13}^2} &= \frac{kT}{2}\left[p_{44}^2(\alpha_1^2 + \gamma_1^2 + \gamma_3^2 + 2\gamma_1\gamma_3) + p_{41}^2 \frac{\beta_2^2}{\sigma^2}\right],\\ \overline{\Gamma_{12}^2} &= \frac{kT}{2}\left[p_{14}^2(\alpha_1^2 + \gamma_1^2 + \gamma_3^2 + 2\gamma_1\gamma_3) + \frac{(p_{11} - p_{12})^2}{4}\frac{\beta_2^2}{\sigma^2}\right],\\ \overline{\Gamma_{22}^2} &= \frac{kT}{2}\left[p_{12}^2(\alpha_1^2 + \gamma_1^2) + p_{13}^2\gamma_3^2 + 2p_{12}p_{13}\gamma_1\gamma_3 + p_{14}^2 \frac{\beta_2^2}{\sigma^2}\right]. \end{aligned}\right\} \quad (33)$$

3. Fall 2b bzw. 3a ($\sigma = \tau,\ \varrho = 0$): $\varrho_{2b} = \dfrac{\overline{\Gamma_{13}^2} + \overline{\Gamma_{23}^2}}{\Gamma_{12}^2 + \overline{\Gamma_{11}^2}}$, $\varrho_{3a} = \dfrac{\overline{\Gamma_{23}^2} + \overline{\Gamma_{12}^2}}{\overline{\Gamma_{13}^2} + \overline{\Gamma_{11}^2}}$;

$$\left.\begin{aligned} \frac{\alpha_1^2}{\varrho^2} &= \frac{2}{c_{44} + \dfrac{c_{11} - c_{12}}{2}},\quad \beta_2^2 = \frac{2}{c_{11} + c_{44}},\\ \gamma_3^2 &= \frac{2\,(c_{11} + c_{44})}{(c_{33} + c_{44})\,(c_{11} + c_{44}) - (c_{13} + c_{44})^2},\quad \gamma_2 = -\gamma_3 \frac{c_{13} + c_{44}}{c_{11} + c_{44}},\\ \gamma_2\gamma_3 &= -\gamma_3^2 \frac{c_{13} + c_{44}}{c_{11} + c_{44}},\quad \beta_1 = \gamma_1 = 0; \end{aligned}\right\} \quad (34)$$

$$\left.\begin{aligned} \overline{\Gamma_{23}^2} &= \frac{kT}{2}\Big[p_{41}^2(\beta_2^2 + \gamma_2^2) + p_{44}^2(\beta_2^2 + \gamma_2^2 + \gamma_3^2 + 2\gamma_2\gamma_3)\\ &\qquad + 2p_{41}p_{44}(\beta_2^2 + \gamma_2^2 + \gamma_2\gamma_3)\Big],\\ \overline{\Gamma_{13}^2} &= \frac{kT}{2}\frac{\alpha_1^2}{\varrho^2}\left(p_{44}^2 + p_{41}^2 + 2p_{44}p_{41}\right),\\ \overline{\Gamma_{12}^2} &= \frac{kT}{2}\frac{\alpha_1^2}{\varrho^2}\left[p_{14}^2 + \frac{(p_{11} - p_{12})^2}{4} + p_{14}(p_{11} - p_{12})\right],\\ \overline{\Gamma_{11}^2} &= \frac{kT}{2}\Big[p_{12}^2(\beta_2^2 + \gamma_2^2) + p_{13}^2\gamma_3^2 + 2p_{12}p_{13}\gamma_2\gamma_3\\ &\quad + p_{14}^2(\beta_2^2 + \gamma_2^2 + \gamma_3^2 + 2\gamma_2\gamma_3) - 2p_{12}p_{14}(\beta_2^2 + \gamma_2^2 + \gamma_2\gamma_3)\\ &\qquad - 2p_{13}p_{14}(\gamma_3^2 + \gamma_2\gamma_3)\Big]. \end{aligned}\right\} \quad (35)$$

Ebenso wie im Fall 1 ist im trigonalen System auch $\varrho_{2a} \neq \varrho_{2b}$ und $\varrho_{3a} \neq \varrho_{2b}$, während in den hexagonalen Symmetrieklassen die Ungleichheit wie oben verschwindet.

Allgemein kann man nun die Vermutung äußern, daß dieser „*Anisotropieeffekt*" der Streustrahlung bei einachsigen Kristallen, wie man die hier abgeleitete Erscheinung wohl zweckmäßig nennen kann, dann verschwinden muß, wenn eine Drehung des Koordinatensystems im Kristall um den Streuwinkel φ, der durch die Versuchsanordnung gegeben ist — also bei uns um einen rechten Winkel — die Koeffizienten c_{ik} ungeändert läßt; denn die Abhängigkeit des Depolarisationsgrades von der Orientierung des Kristalls hängt im wesentlichen von den Werten der elastischen Konstanten für die verschiedenen Richtungen des Kristalls ab, ist also bestimmt durch die Transformationseigenschaften dieser Koeffizienten. W. Voigt [1]) hat die allgemeinen Transformationsformeln für die elastischen Koeffizienten abgeleitet. Aus ihnen folgt, daß für alle hexagonalen Klassen jede beliebige Drehung um die optische Achse die Koeffizienten ungeändert läßt; es herrscht also um die optische Achse auch für die Streustrahlung völlige Isotropie. Bei tetragonaler Symmetrie sind nach denselben Gleichungen nur solche Richtungen einander gleichwertig, die einen rechten Winkel miteinander bilden; der Anisotropieeffekt verschwindet daher in dem von uns betrachteten Falle der 90°-Streuung eines Kristallwürfels, wäre aber im allgemeinen vorhanden. Die rhomboedrischen Symmetrieklassen (C_3, C_{3i}; C_{3v}, D_3, D_{3d}) zeigen den Anisotropieeffekt bei 90°-Streuung, dagegen müßte er bei Drehung des Kristalls um 120° verschwinden.

Das Ergebnis dieser allgemeinen Überlegungen deckt sich mit den Resultaten unserer Rechnung, bei der wir die Abhängigkeit des Depolarisationsgrades von der Orientierung für die drei zuletzt genannten rhomboedrischen Klassen, die hexagonalen und die vier tetragonalen Klassen C_{4v}, V_d, D_4, D_{4h} untersucht haben. Es ist nun wohl nicht notwendig, die Existenz bzw. Nichtexistenz des Effektes für die übrigen Klassen einachsiger Kristalle explizit nachzuweisen, obwohl die Rechnung keine besondere Schwierigkeit in sich birgt, um so mehr, als diese Gruppen keine Kristalle enthalten, die experimenteller Untersuchung zugänglich wären. Nur Quarz (D_3) und Kalkspat (D_{3d}) sind in genügend großen, klaren Stücken zu erhalten, und ihre elastischen und elastisch-optischen Konstanten sind vollkommen bekannt.

---

[1]) W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik 1910, S. 589.

Außer diesen beiden Substanzen sind überhaupt nur noch der rhombische Topas und der hexagonale Beryll die einzigen nicht regulären Körper, die in dieser Hinsicht vollständig untersucht sind; sie kommen aber, wie aus dem Vorhergehenden folgt, für den Anisotropieeffekt nicht in Frage.

Es bleibt nun noch übrig, den Depolarisationsgrad und die Gesamtintensität der Streustrahlung (letztere in willkürlichen Einheiten) für Quarz und Kalkspat numerisch auszurechnen. Die Zahlenwerte der Koeffizienten sind in der folgenden Zusammenstellung enthalten:

	c_{11}	c_{12}	c_{13}	c_{14}	c_{33}	c_{44}
Kalkspat [1]) . .	13,97	4,65	4,60	— 2,12	8,12	3,49
Quarz [2])	8,682	0,709	1,438	1,715	10,745	5,823

	p_{11}	p_{12}	p_{13}	p_{14}	p_{31}	p_{33}	p_{41}	p_{44}
Kalkspat [3]) .	0,095	0,189	0,215	— 0,006	0,309	0,178	0,010	— 0,090
Quarz [4]) . .	0,138	0,250	0,259	— 0,029	0,258	0,098	— 0,042	— 0,069

Die Achsen X, Y, Z bzw. 1, 2, 3, auf die sich die Koeffizienten beziehen, sind in folgender Weise festgelegt: Die Z-Achse steht vertikal, sie fällt mit der optischen Achse zusammen. Die Y-Z-Ebene ist eine Symmetrieebene, die X-Achse also eine zweizählige Symmetrieachse. In Fig. 1, die ein senkrecht von oben gesehenes trigonales Rhomboeder darstellt, ist die Lage der X- und Y-Achse angedeutet. Das Resultat der Berechnung zeigt Tabelle 2.

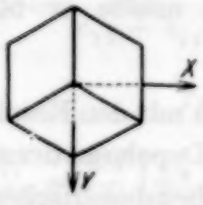


Fig. 1.

Die Fälle mit gleicher Gesamtintensität sind wie in Tabelle 1 durch Klammern verbunden (Helmholtzscher Reziprozitätssatz). Wie man aus der Tabelle 2 entnimmt, ist der Unterschied des Depolarisationsgrades zwischen a und b besonders groß bei Kalkspat im Falle 2. Bei Quarz ist er geringer, jedoch noch beobachtbar. Es sei nur daran erinnert, daß im Fall 2 die optische Achse parallel zur Einstrahlungsrichtung ist, im Fall 3 in die Beobachtungsrichtung fällt.

Es ist leicht, die Berechnung auch für polarisierte Einstrahlung durchzuführen. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 2 in leicht verständlicher Bezeichnung enthalten. Die Unterschiede sind im Falle $E_z^0 = 0$ etwas deutlicher als in unpolarisiertem Licht, die Streuintensität ist dagegen

[1]) W. Voigt, Wied. Ann. **39**, 413, 1890. — [2]) W. Voigt, ebenda **31**, 495, 701, 1887. — [3]) F. Pockels, Ann. d. Phys. **11**, 726, 1903. — [4]) F. Pockels, Wied. Ann. **37**, 265, 1889.

Tabelle 2. Quarz und Kalkspat.

Fall	Kalkspat				Quarz			
	J	ϱ unpol.	ϱ $E_z^0=0$	ϱ $E_y^0=0$	J	ϱ unpol.	ϱ $E_z^0=0$	ϱ $E_y^0=0$
1a	93,1	0,167	0,137	0,172	95,7	0,123	0,513	0,079
1b	93,1	0,168	0,139	0,174	95,7	0,155	0,689	0,110
2a	61,8	0,406	2,82	0,244	124	0,110	1,53	0,059
2b	62,2	0,322	2,10	0,181	149	0,164	1,16	0,104
3a	62,2	0,209	0,923	0,079	149	0,119	0,680	0,061
3b	61,8	0,206	0,775	0,067	124	0,087	0,940	0,036

auf den fünften bis sechsten Teil herabgesetzt, so daß eine experimentelle Untersuchung sich als unpraktisch erweist.

Wie schon früher erwähnt, haben Leontowitsch und Mandelstam[1]) Formeln für die Gesamtstreuintensität für Quarz abgeleitet, und zwar für die Fälle 1a, 2a und 3a. Ihre Endergebnisse sind allerdings von unseren verschieden. Man erhält unsere Gleichungen aus den ihren, wenn man dort alle Glieder mit c_{14} streicht[2]). Diese Glieder sind dadurch entstanden, daß bei der Berechnung der mittleren elastischen Energie U in (19b) auch solche Glieder mitgeführt wurden, die von den Integralen über al, bl usw. herrühren. Diese Integrale verschwinden aber, da bei ihnen nach (5) über Produkte von der Form $\sin kX \cos kX$ integriert werden muß. Selbst wenn man aber die Formeln der russischen Autoren als richtig annähme, so ist auch dann noch ihre Behauptung, daß die Gesamtintensität von der Orientierung unabhängig ist, falsch. In Wirklichkeit hängt diese, selbst nach ihren Formeln, von der Stellung des Kristalls ab, wenn auch die Größenordnung dieselbe ist. Die feineren Unterschiede, die sich allerdings nur im Depolarisationsgrad bemerkbar machen, sind ihnen entgangen.

Da wir früher das hexagonale System erwähnt haben, wollen wir als Beispiel für dieses System noch die Ergebnisse für Beryll, der zur Klasse D_{6h} gehört, ausrechnen. Die Koeffizienten haben folgende Werte[3]):

$$c_{11}=27{,}46,\quad c_{12}=9{,}80,\quad c_{13}=6{,}74,\quad c_{33}=24{,}09,\quad c_{44}=6{,}66;$$
$$p_{11}=0{,}0099,\quad p_{12}=0{,}175,\quad p_{13}=0{,}191,\quad p_{31}=0{,}313,\quad p_{33}=0{,}023,$$
$$p_{44}=-0{,}152.$$

[1]) M. Leontowitsch u. S. Mandelstam jun., l. c. — [2]) Auf S. 326 der Arbeit von Leontowitsch und Mandelstam befindet sich ein Druckfehler: der letzte Koeffizient in Gleichung (16b) muß c_{14} statt c_{44} heißen. — [3]) W. Voigt, Wied. Ann. **31**, 474, 1887; R. Eppendahl, Ann. d. Phys. **61**, 632, 1920.

Wir erhalten für die drei verschiedenen Fälle die in Tabelle 3 zusammengestellten Ergebnisse.

Als *allgemeines Ergebnis der Theorie* läßt sich bezeichnen: 1. Der Depolarisationsgrad der Streustrahlung kann unter Umständen die Einheit überschreiten; 2. bei einachsigen Kristallen gewisser Symmetrieklassen von verhältnismäßig niedriger kristallographischer Symmetrie sind die Richtungen senkrecht zur optischen Achse für die Streustrahlung nicht alle einander gleichwertig, da die elastischen Eigenschaften niedrigere Symmetrieverhältnisse aufweisen als die rein optischen Konstanten. Dadurch kommt ein Anisotropieeffekt des Depolarisationsgrades der Streustrahlung zustande. Vollkommene Isotropie ist nur für hexagonale Symmetrie vorhanden. Bei dem experimentell wichtigen Fall der 90°-Streuung verschwindet der Anisotropieeffekt bei den tetragonalen Kristallen und zeigt sich nur bei trigonaler Symmetrie.

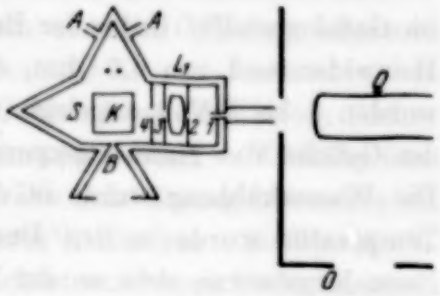
Tabelle 3. Beryll.

Fall	ϱ	J
1	0,37	74,2
2	1,30	44,3
3	0,49	44,3

§ 4. Experimentelle Untersuchung der Streustrahlung in Kristallen. Bei der Untersuchung des Depolarisationsgrades der Streustrahlung in Abhängigkeit von der Orientierung des Kristalls bezüglich Einstrahlungs- und Beobachtungsrichtung entsteht die Aufgabe, ein Strahlenbündel von möglichst gut definierter Einstrahlungsrichtung durch den Kristall zu schicken, wobei natürlich auf möglichste Vermeidung jeder unerwünschten „falschen Strahlung" Bedacht zu nehmen ist. Das ist unter Umständen außerordentlich schwierig, da ja die molekulare Streustrahlung in Kristallen sehr schwach ist, so daß irgendwelche Reflexe von Blendenrändern u. ä. sehr störend wirken können. Da außerdem, wie in § 2 erwähnt wurde, die Temperaturabhängigkeit der Streustrahlung ein Kriterium für deren molekularen Ursprung sein kann, mußte die Möglichkeit bestehen, die Kristalle zu heizen. Um frei von Überlagerung von Raman-Linien zu werden, sollte außerdem, soweit die Intensität dies gestattete, spektrale Zerlegung angewandt werden. Die Messung der Intensitäten sollte auf photographisch-photometrischem Wege geschehen.

Die nach diesen Forderungen aufgebaute Versuchsanordnung unterscheidet sich naturgemäß im Prinzip nicht von denen anderer Forscher. Der Strahlengang geht aus der maßstäblichen Fig. 2 hervor. Im einzelnen ist folgendes zu bemerken: Als Lichtquelle diente eine Quarzquecksilberlampe Q von Heraeus für 220 Volt und 3 Amp., die in end-on-Stellung

benutzt wurde. Da oft lang andauernde Belichtungen notwendig waren, wurde in den Stromkreis der Lampe ein Kilowattzähler eingebaut, der es gestattete, die Brennzeit der Lampe nach etwaiger selbsttätiger Auslöschung abzulesen. Vorausgesetzt ist dabei, daß die Lampe genügend konstant arbeitete, was jedoch der Fall war. Der Zähler wurde öfter abgelesen, so daß immer eine genügende Kontrolle vorhanden war, ob der Umrechnungsfaktor von kWh auf Zeit sich geändert hatte. Die Lampe befand sich in einem geräumigen eisernen Kasten.



Durch ein Blendensystem 1, 2, 3, 4, das aus der Figur ersichtlich ist, wurde ein schmales Strahlenbündel ausgeblendet und durch den zu untersuchenden Kristall K im Streugefäß S geschickt. Die Durchmesser der Blendenöffnungen betrugen der Reihe nach 2, 4, 4 und 5 mm. Die achromatische Linse L_1 von 6,5 cm Brennweite diente dazu, den Strahlengang im Kristall möglichst parallel zu machen. Das Streugefäß selbst war doppelwandig; durch die beiden Ansätze A konnte Kühlwasser aus der Wasserleitung hindurchgeleitet werden, so daß das Gefäß auf Zimmertemperatur gehalten werden konnte. Das Gefäß wurde bei den Versuchen durch einen schwarzen Deckel abgeschlossen. Die dreieckigen Hohlräume, die mit mattem, schwarzem Samt ausgekleidet waren, dienten als schwarzer Hintergrund. Das ganze Gefäß war außerdem matt schwarz lackiert. Bei B befand sich eine kreisförmige Öffnung zum Austritt der Streustrahlung. Mit der Linse L_2 von 6,5 cm Brennweite wurde das primäre Strahlenbündel, praktisch nahezu die Blende B, auf einen Spalt Sp abgebildet. Zwischen Linse und Spalt war ein Kalkspatrhomboeder R eingeschaltet, das die Streustrahlung in zwei Komponenten parallel und senkrecht zur Einfallsrichtung zerlegte, deren Intensität also in der Bezeichnung von § 3 bzw. J_x und J_z darstellt. Die Blenden I und II und der Spalt beschränkten den Strahlengang so, daß von den Kanten des Kristalls vom Spalt aus nichts zu sehen war.

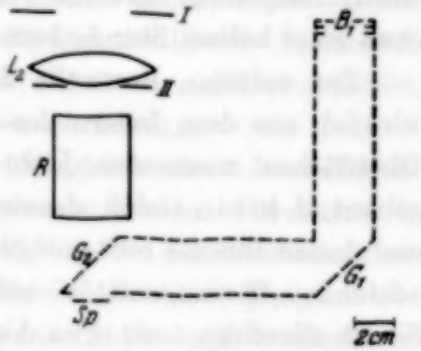


Fig. 2.

Die zu untersuchenden Kristalle waren Würfel, welche allseitig gut poliert waren und deren Kantenlänge im allgemeinen 20 mm betrug. Nur der Würfel aus Kalkspat hatte eine Kantenlänge von 18 mm. Die Kanten der Kristalle wurden geschwärzt, um etwaige sekundäre Reflexe zu vermeiden. Die Würfel sind von der Firma Dr. Steeg und Reuter, Bad Homburg, sehr sorgfältig hergestellt worden.

Zur Untersuchung wurden die Kristalle auf einen brückenartigen Fuß im Gefäß gestellt. Unter der Brücke befand sich ein in Asbest gewickelter Heizwiderstand von 4,5 Ohm, der zur Heizung der Kristalle diente. Es wurden 6 bis 8 Volt angelegt, was eine Temperatursteigerung im Innern des Gefäßes von Zimmertemperatur auf etwa 80 bis 90° C zur Folge hatte. Die Wasserkühlung wurde in diesem Falle abgestellt. Zur Messung der Temperatur wurde in den Deckel des Gefäßes ein Thermoelement aus Eisen-Konstantan etwa an der in Fig. 2 mit Punkten bezeichneten Stelle eingeführt, dessen Spannung an einem Drehspulgalvanometer von Hartmann und Braun gemessen wurde. Durch besondere Kontrollmessungen wurde festgestellt, daß die Temperatur im Innern des Gefäßes sich nach etwa einer halben Stunde konstant einstellte und gleichmäßig verteilt war.

Zur weiteren Kontrolle darüber, ob die beobachtete Streustrahlung wirklich aus dem Innern des Kristalls stammt und nicht etwa von den Oberflächen zerstreutes Licht darstellt, wurde noch ein „Luftkristall" gebaut, d. h. ein Gefäß, dessen Wände aus dünnen Deckgläschen bestehen und dessen Inneres Luft enthält. Die etwa bei diesem Luftkristall zu beobachtende „Streuintensität" rührt im wesentlichen von den Wänden her. Sie ist allerdings noch etwa doppelt so intensiv, wie der bei den wirklichen Kristallen von den Oberflächen herrührende Anteil höchstens sein kann, da der Luftkristall doppelt soviel Oberflächen besitzt wie die eigentlichen Versuchsobjekte, und außerdem die Kristalle bessere Politur zeigen als die Deckgläschen. Es sei schon hier gesagt, daß der Luftkristall wesentlich schwächer streute als die wirklichen Kristalle, daß die Anordnung also weitgehend frei von falscher Strahlung war.

Für einen Teil der Versuche wurde die beobachtete Strahlung in einem Spektrographen spektral zerlegt. Der Spalt *Sp* in Fig. 2 stellt dann den Spektrographenspalt dar. Der Spektrograph war derselbe, der in der Arbeit von Schaefer, Matossi und Aderhold[1]) benutzt wurde. Das Öffnungsverhältnis des Kollimators war 1 : 9. Als dispergierendes System dienten zwei 60°-Glasprismen. Das Kameraobjektiv hatte eine Brennweite von 55 cm und ein Öffnungsverhältnis von 1 : 11. Die Kamera wurde auf

[1]) Cl. Schaefer, F. Matossi u. H. Aderhold, Phys. ZS. **30**, 581, 1929; ZS. f. Phys. **65**, 289, 1930.

die Linie 404 mμ des Quecksilberspektrums scharf eingestellt. Diese Linie befand sich im Minimum der Ablenkung.

Bei Quarz und Kalkspat war die Streuung so schwach, daß auf die spektrale Zerlegung verzichtet werden mußte. Es wurde bei den Versuchen mit diesen Kristallen der Kollimator des Spektrographen im Strahlengang gelassen, an Stelle der Prismen und der Kamera aber eine andere Kamera eingesetzt, die aus vorhandenen Teilen zusammengebaut wurde. Die neue Kamera hatte eine Brennweite von 10,5 cm und ein Öffnungsverhältnis von 1 : 2,6.

Die Streustrahlung wurde auf Ilford-Golden-Isozenith-Platten (lichthoffrei) aufgenommen. Die Platten wurden im allgemeinen in Metholhydrochinon (1 : 4) 4 Minuten lang entwickelt. Die Schwärzungen wurden in einem Koch-Goosschen Registrierphotometer[1]), das zur visuellen Beobachtung des Elektrometerausschlages eingerichtet worden war, ausgemessen. Die Breite des Kollimatorspaltes wurde jeweils so groß gewählt, daß die zu photometrierenden Spaltbilder eine genügende Breite hatten, um bequem ausgemessen werden zu können. Anderseits mußte der Spalt so schmal sein, daß die eventuell schwach leuchtenden Ränder der Blende B, die auf den Spalt abgebildet wurde (vgl. Fig. 2), bis auf zwei möglichst schmale vertikal übereinanderliegende Stellen abgeblendet waren.

Zum photographisch-photometrischen Vergleich der Intensitäten mußten Intensitätsmarken auf die Platten gedruckt werden. Die einwandfreieste Methode wäre, die Marken gleichzeitig mit der Streuaufnahme zu drucken, indem das Streulicht etwa durch einen Graukeil geeignet abgeschwächt würde. Bei der Kleinheit der beiden Bilder des Streustrahlenbündels auf dem Spalt (4 mm Durchmesser) war diese Methode nicht möglich, insbesondere, da sie eine stigmatische Abbildung erfordert hätte. Auch die Methode der Abschwächung durch rotierenden Sektor konnte wegen der langen Belichtungsdauern nicht angewandt werden, sondern die Intensitätsmarken wurden auf folgende Weise angebracht. Aus einer seitlichen Öffnung O im Lampenkasten (vgl. Fig. 2) konnte die Strahlung der Quecksilberlampe durch ein Rohr von quadratischem Querschnitt hindurch über zwei diffus reflektierende Gipsplatten G_1 und G_2 den Spalt beleuchten. Am Spalt wurde die Höhe des Strahlenbündels durch Blenden auf etwa 10 mm begrenzt. Bei B_1 in Fig. 2 befand sich eine kreisförmige Öffnung von 1 cm Durchmesser. Die ganze Vorrichtung (in Fig. 2 gestrichelt gezeichnet) konnte in den Strahlengang beliebig hineingesenkt oder aus ihm herausgehoben werden.

[1]) Das Registrierphotometer ist dem Institut von dem Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt worden.

Tabelle 4. Filterdurchlässigkeiten.

Filternummer:	1	2	3	4	5	6	7
Durchlässigkeit in %	100	62,6	36,4	27,6	20,2	12,8	$7{,}2_3$
log der Durchl. . . .	2,000	1,797	1,561	1,441	1,305	1,107	0,859

An der Stelle B_1 war ferner die Möglichkeit gegeben, verschiedene Filter einzusetzen, deren Durchlässigkeit bekannt war. Diese Filter wurden photographisch hergestellt aus Platten, die mit verschiedener Belichtungszeit belichtet worden waren. Ihre Durchlässigkeit wurde nach verschiedenen Methoden, am Spektralphotometer nach Lummer-Brodhun, am Koch-Goosschen Photometer und mit dem lichtelektrischen Photometer von Bergmann gemessen. Es ergaben sich übereinstimmend Werte, die in Tabelle 4 in relativem Maße angegeben sind.

Diese Filter schwächten die Strahlung der Quecksilberlampe meßbar ab. Zur allgemeinen Schwächung der Intensität konnte bei B_1 noch eine Matt- oder Milchglasscheibe eingeschoben werden. Die Belichtungszeit bei der Aufnahme der Intensitätsmarken war natürlich wesentlich geringer als bei den Streuaufnahmen, sie betrug je nach Bedarf 2 bis 15 Minuten. Kontrollversuche zeigten, daß der Verlauf der Schwärzungskurve bei diesen Belichtungszeiten noch innerhalb der Fehlergrenzen derselbe war wie bei den etwa 150mal länger dauernden Streuaufnahmen.

Bei den Aufnahmen in spektral zerlegtem Licht trat eine erhebliche Apparaturpolarisation auf, die hauptsächlich durch die Reflexion an den Prismen bedingt ist. Sie wurde dadurch gemessen, daß an Stelle des Streukristalls eine diffus reflektierende Gipsfläche aufgestellt und sodann die an dieser Fläche reflektierte Quecksilberstrahlung analysiert wurde. Der scheinbare Depolarisationsgrad dieser reflektierten Strahlung betrug 1,51. Die Messungen bei den Kristallen wurden entsprechend korrigiert. Bei den Versuchen mit unzerlegtem Licht betrug die Apparaturpolarisation 0,92.

Bei der Auswertung der photographischen Aufnahmen sind folgende Fehlerquellen zu beachten. Es sind Fehler möglich bei der Einstellung und Ablesung des Elektrometers am Registrierphotometer und bei der Ablesung der Intensitäten aus den Schwärzungskurven. Der Unterschied bei verschiedenen Ausmessungen derselben Aufnahme betrug im ungünstigsten Falle, bei geringer Intensität der Streustrahlung, maximal 8%, bei mittleren und großen Intensitäten höchstens 4%. Im allgemeinen war die Ablesung jedoch nur halb so unsicher. Abgesehen von diesen Ablesefehlern sind noch solche Unsicherheiten möglich, die durch individuelle Platteneigentümlichkeiten u. ä. bedingt sind. Der mittlere Fehler ist bei den Resultaten, wo es nötig erschien, angegeben.

Zur experimentellen Untersuchung standen Würfel aus Glas, „reinem" Steinsalz, „trübem" Steinsalz, Quarz, Kalkspat und Topas zur Verfügung. Die Flächen von Topas waren parallel zu den drei kristallographischen Achsen orientiert, die von Quarz und Kalkspat waren parallel zu den in § 3 näher definierten Achsen 1, 2 und 3 geschliffen; bis auf Steinsalz waren alle Würfel aus ausgesucht reinem Material, nur bei Quarz lief ein schmaler Spaltriß durch den Kristall, der jedoch nicht zu Fehlern Veranlassung gab, da man den Kristall leicht so aufstellen konnte, daß das einfallende Strahlenbündel den Spaltriß nicht traf. Glas, Steinsalz und Topas konnten in monochromatischem Licht ($\lambda = 404\,\mathrm{m}\mu$) beobachtet werden, für Quarz und Kalkspat war dies aus Intensitätsgründen nicht möglich. Die Untersuchungen nahmen sehr lange Zeit in Anspruch, einerseits wegen der langwierigen Vorversuche, anderseits infolge der notwendigen langen Belichtungsdauer, die unter Umständen für eine Aufnahme mehrere Tage betragen konnte.

Zunächst seien nun diejenigen Ergebnisse besprochen, die sich auf die auch schon von anderer Seite untersuchten Substanzen Glas und Steinsalz beziehen.

1. Für *Glas* ergaben mehrere Aufnahmen einen Depolarisationsgrad von 0,09, der mit dem theoretischen Wert 0,05 einigermaßen übereinstimmen würde. Trotzdem ist die Streuung nicht als molekular anzusehen, und zwar aus denselben Gründen wie bei den Beobachtungen früherer Autoren (vgl. § 2); denn vergleichende Messungen zeigten, daß die Streuung in Glas etwa 70mal so stark war wie die in Quarz, ein Verhältnis, wie es in gleicher Größenordnung auch von Strutt gefunden wurde. Außerdem zeigte die Streustrahlung keine Temperaturabhängigkeit. Aus diesen Gründen ist nach § 2 anzunehmen, daß die Streuung in Glas an sehr feinen Inhomogenitäten stattfindet und nicht an molekularen Streuzentren.

2. Die Streuung in *Steinsalz* war ebenfalls unabhängig von der Temperatur und etwa ebenso intensiv wie die Glasstreuung. Schon der äußere Anschein lehrte hier, daß sowohl in dem oben als „rein" bezeichneten als auch in „trübem" Steinsalz die Streuung nur auf groben Inhomogenitäten beruht. Der beobachtete Depolarisationsgrad betrug etwa 0,30, während theoretisch fast vollkommene Polarisation vorhanden sein sollte ($\varrho = 0{,}01$). Noch reineres Steinsalz stand nicht zur Verfügung. Auch die russischen Autoren erhielten bei fast allen Steinsalzexemplaren *nicht*molekulare Streuung, und nur in einem einzigen Falle war die Rayleighsche Streuung überwiegend.

Wir gehen nun zur Besprechung der Ergebnisse bei den Kristallen Quarz, Kalkspat und Topas über, von denen Kalkspat und Topas überhaupt

noch nicht, Quarz nur in bezug auf die Gesamtstreuintensität und ihre Temperaturabhängigkeit, aber nicht bezüglich des Depolarisationsgrades untersucht wurden.

3. Von vornherein waren für *Quarz* bessere Verhältnisse zu erwarten als für die bisher genannten Substanzen. Diese Erwartung wurde tatsächlich erfüllt. Die Streuintensität war zwar außerordentlich gering, so daß die Untersuchung nicht mehr mit monochromatischer Strahlung vorgenommen werden konnte. Die Beobachtung der Temperaturabhängigkeit der Streuintensität zeigte aber, daß tatsächlich der größte Teil der beobachteten Streustrahlung als molekulare Rayleighsche Streuung anzusehen war. Der Kristall wurde mehrmals bis auf etwa 90° C erhitzt. Aus der dabei beobachteten Zunahme der Intensität konnte berechnet werden, daß etwa 80% Rayleighsche Streustrahlung waren, etwa 20% anderen Ursprungs. Ein nahezu gleiches Verhältnis fanden die russischen Forscher für die Quarzstreuung. Die falsche Strahlung setzt sich zusammen aus Oberflächenstreuung und Raman-Strahlung. Nach Ausweis der Kontrollversuche mit dem Luftkristall sind für die Oberflächenstreuung maximal nur etwa 10% der Gesamtintensität in Rechnung zu setzen, das übrige ist auf die Raman-Strahlung zurückzuführen. Die falsche Strahlung macht prozentual bei J_x etwas mehr aus als bei J_z, und zwar im Verhältnis 4 : 3. Die Werte von ϱ wurden entsprechend korrigiert. Diese Korrektion ändert zwar die Absolutwerte von ϱ merklich ab, ist aber für den in § 3 beschriebenen Anisotropieeffekt von geringerer Bedeutung, da es für diesen nur auf das *Verhältnis* der ϱ-Werte in verschiedenen Orientierungen des Kristalls ankommt. Der Quotient der beiden ϱ-Werte für die in § 3 näher definierten Fälle a und b, $\Delta = \varrho_a/\varrho_b$, der ein brauchbares Maß für den Anisotropieeffekt darstellt, ist also in erster Näherung nahezu frei von den erwähnten Einflüssen. $\Delta = 1$ bedeutet, daß kein Anisotropieeffekt vorhanden ist; der Effekt ist um so größer, je mehr Δ von 1 abweicht. Nach Tabelle 2 hat Δ für die beiden Fälle 1 und 2 (vgl. § 3) theoretisch die Werte

$$\Delta_1 = \frac{\varrho_{1a}}{\varrho_{1b}} = 0{,}795 \quad \text{und} \quad \Delta_2 = \frac{\varrho_{2a}}{\varrho_{2b}} = 0{,}670.$$

Diese theoretischen Werte gelten streng nur für die Wellenlänge 0,589 μ der D-Linien, für die die p_{ik} beobachtet wurden. Über die Dispersion der p_{ik} liegen nur bei Topas orientierende Versuche vor[1]), die jedoch zeigen, daß diese so gering ist, daß auch für das hier benutzte unzerlegte Quecksilberlicht keine wesentliche Abweichung zu erwarten ist. Es ist anzunehmen, daß für Quarz und Kalkspat die Verhältnisse ähnlich liegen.

[1]) R. Eppendahl, Ann. d. Phys. **61**, 591, 1920.

Die experimentellen Resultate für den Fall 1 sind in der Tabelle 5 enthalten. Übereinanderstehende Werte gehören zu Aufnahmen auf ein und derselben Platte. Die Belichtungszeiten betrugen 10 bis 15 Stunden.

Tabelle 5. Quarz, Fall 1.

ϱ_{1a}	0,274	0,239	0,137		theor. 0,123
ϱ_{1b}	0,279	0,268	0,151		„ 0,155
$\Delta_1 = \frac{\varrho_{1a}}{\varrho_{1b}}$	0,981	0,890	0,904	Mittel 0,925 ± 0,028	„ 0,795

Wie man sieht, ist Δ_1 größer als der theoretische Wert. Der Anisotropieeffekt ist aber deutlich vorhanden. Der mittlere Fehler beträgt etwa 3%. Auch die beobachteten Werte der ϱ selbst sind etwas größer als die theoretischen. Diese Diskrepanz ist aber nicht von wesentlicher Bedeutung, da, wie die Tabelle lehrt, die Absolutwerte von ϱ weniger sicher zu erhalten sind als ihre Verhältnisse.

In Fall 2 erhält man folgende Ergebnisse (Tabelle 6):

Tabelle 6. Quarz, Fall 2.

ϱ_{2a}	0,268	0,153	0,260	0,160		theor. 0,110
ϱ_{2b}	0,339	0,206	0,312	0,180		„ 0,164
$\Delta_2 = \frac{\varrho_{2a}}{\varrho_{2b}}$	0,793	0,743	0,835	0,891	Mittel 0,837 ± 0,031	„ 0,670

Auch hier ist wieder das beobachtete Δ_2 größer als das theoretische, jedoch ist $\Delta_2 < \Delta_1$, wie von der Theorie verlangt wird.

In der Orientierung 3 (optische Achse parallel zur Beobachtungsrichtung) ist die Untersuchung zwecklos, da die optische Aktivität eine völlige Depolarisation der Streustrahlung hervorruft. Kontrollversuche ergaben für diesen Fall tatsächlich $\varrho \approx 1$.

Der Anisotropieeffekt ist somit bei Quarz *eindeutig* nachgewiesen, wenn auch die Zahlenwerte noch von den theoretisch berechneten etwas abweichen, was aber bei der Schwierigkeit der Messung kaum anders zu erwarten ist.

4. Von *Kalkspat* wurde ein Kristall von ausgesuchter Reinheit verwendet. Auf eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit mußte verzichtet werden, da nach Vorversuchen mit einem anderen Exemplar die Gefahr bestand, daß der Kristall bei der Erwärmung Risse bekam. Kalkspat streute allerdings etwa doppelt so stark wie Quarz, während nach der Theorie die Streuintensität beider Kristalle von ungefähr gleicher Größe sein sollte. Für ϱ wurden Werte zwischen 0,7 und 0,9 erhalten, also wesentlich

größere, als nach Tabelle 2 zu erwarten waren. Wahrscheinlich ist die bekannte Eigenschaft des Kalkspats, schwach zu phosphoreszieren, die Ursache für diese Unregelmäßigkeiten; da die Streuintensität jedoch der Größenordnung nach nicht wesentlich von der erwarteten abweicht, darf man annehmen, daß immerhin noch ein erheblicher Teil der Gesamtstreuung auf Rayleighsche Streuung zurückzuführen ist. Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, haben die Anisotropieeffekte theoretisch folgende Werte: $\Delta_1 = 0{,}995$, $\Delta_2 = 1{,}260$, $\Delta_3 = 1{,}015$. Der Effekt sollte also nur im Fall 2 (optische Achse parallel zur Einstrahlungsrichtung) merklich sein. Die Ergebnisse der Messungen zeigt Tabelle 7, in der die Δ-Werte zusammengestellt sind. Die Belichtungszeiten schwankten zwischen 2 und 5 Stunden.

Tabelle 7. Kalkspat.

Δ_1	1,025	1,048	0,885	1,070	1,060	0,970		Mittel $1{,}010 \pm 0{,}029$
Δ_2	0,998	1,155	0,988	1,030	1,200	1,196	1,092	„ $1{,}096 \pm 0{,}034$
Δ_3	1,055	1,180	1,108	0,872	1,045	0,996		„ $1{,}042 \pm 0{,}042$

Der Effekt ist also qualitativ auch bei Kalkspat vorhanden, indem tatsächlich Δ_2 den größten Wert annimmt und sicher von 1 verschieden ist, während Δ_1 nahezu gleich 1 ist und Δ_3 ebenfalls innerhalb der hier etwas größeren Fehlergrenze mit dem theoretischen Wert übereinstimmt. Quantitativ sind die Versuche jedoch bei Kalkspat trotz der anscheinend besseren Übereinstimmung als bei Quarz weniger entscheidend, da, wie oben erwähnt, vermutlich durch Phosphoreszenz erhebliche Störungen auftraten.

Von Kalkspat stand außer dem Würfel noch ein gleichseitiges *Prisma* zur Verfügung, dessen brechende Kante parallel der optischen Achse war. Dieses Prisma wurde durch die Basisflächen bestrahlt, und die Streustrahlung, die aus einer der Prismenflächen austrat, wurde beobachtet. Die Untersuchung wurde für die drei verschiedenen Prismenflächen vorgenommen, das Prisma also jedesmal um 120° um seine optische Achse gedreht. Innerhalb einer Fehlergrenze von 5% ergab sich kein Unterschied im Depolarisationsgrad für die verschiedenen Stellungen, was nach den Überlegungen von § 3 tatsächlich der Fall sein muß.

5. Der Würfel aus *Topas* war aus einem sehr klaren Exemplar hergestellt. Trotzdem stellte sich heraus, daß er störende Verunreinigungen enthalten mußte, denn auch hier war die Streuung temperaturunabhängig, und die Intensität betrug etwa das 20fache der Quarzstreuung. Es zeigte sich ferner, daß nach jedem Erhitzen der Kristall im Innern schlechter wurde: einerseits konnte man nämlich am Schluß der Versuche mit bloßem Auge bei geeigneter Beleuchtung feine Punkte erkennen, die vorher fehlten, anderseits nahm ϱ bei jedem neuen Versuch immer größere Werte an.

Zu Beginn war $\varrho = 0{,}08$, am Ende der Versuche $\varrho = 0{,}16$. Theoretisch sollte der Depolarisationsgrad bei der molekularen Streuung in Topas nach Tabelle 1 wesentlich höhere Werte annehmen, als sie hier bei der nichtmolekularen Streuung gefunden worden sind, was ebenso wie im Fall von Glas ein Beispiel dafür ist, daß aus der Größe bzw. der Kleinheit von ϱ noch nicht ohne weiteres auf den Ursprung der Streustrahlung geschlossen werden darf.

Da Topas dafür bekannt ist, daß er leicht Einschlüsse enthält, wird es außerordentlich schwierig sein, ideal klare Exemplare zu erhalten. Die experimentelle Untersuchung konnte daher nur für Quarz und Kalkspat, die allerdings gerade vom theoretischen Gesichtspunkt aus die wichtigsten Mineralien sind, eingehend durchgeführt werden. Leider besteht im allgemeinen nicht die Möglichkeit, auf die natürlich gewachsenen Kristalle zu verzichten, da die Züchtung nur in wenigen, für uns uninteressanten Fällen zum Ziel führt und die optische Reinheit auch hierbei oft sehr unvollkommen ist.

§ 5. Anhang: Die Polarisation der Raman-Linien in Kalkspat und Natronsalpeter. Obwohl der Hauptinhalt dieser Arbeit sich auf die Polarisation der Rayleighschen kohärenten Streustrahlung bezieht, sei es bei dieser Gelegenheit gestattet, noch kurz einige Bemerkungen bezüglich der Ramanschen Streustrahlung in Kristallen zu machen. Daß der Depolarisationsgrad ϱ der Raman-Strahlung in Kristallen von der Orientierung abhängt und ϱ Werte größer als 1 erreichen kann, ist zuerst von Cabannes[1]) beobachtet worden. Schaefer, Matossi und Aderhold[2]) haben vor einiger Zeit ebenso wie Cabannes Kalkspat untersucht und sind dabei zu Ergebnissen gekommen, die von denen von Cabannes in einigen Punkten erheblich abweichen. Die Messungen von Cabannes sind inzwischen von ihm und seinen Mitarbeitern wiederholt worden[3]), wobei seine früheren Ergebnisse bestätigt wurden. Wir selbst hatten erst jetzt Gelegenheit, unsere Versuche mit verbesserter Apparatur zu wiederholen. Wir benutzten jetzt einen Spektrographen von Leiss mit dem Öffnungsverhältnis 1 : 3,5. Die größere Lichtstärke erlaubte es, das einfallende Strahlenbündel schärfer zu begrenzen, so daß die Einstrahlungsrichtung besser definiert war (größte Abweichung etwa 5°). Sonst ist an der Anordnung keine wesentliche Änderung vorgenommen worden[4]).

[1]) J. Cabannes, C. R. **188**, 249, 1929. — [2]) Cl. Schaefer, F. Matossi, H. Aderhold, ZS. f. Phys. **65**, 319, 1930. — [3]) D. Osborne, Recherches sur la lumière diffusée par un cristal de calcite, Paris 1932; J. Cabannes u. C. Canals, C. R. **193**, 289, 1931; J. Cabannes u. D. Osborne, ebenda, S. 156. — [4]) Die Messungen sind von Herrn cand. phil. Wierzejewski ausgeführt worden.

Unsere jetzigen Messungen ergeben für die 9 μ-Linie wieder dasselbe Resultat, das wir schon früher erhalten hatten, der Widerspruch zu den Cabannesschen Messungen bleibt also bestehen: Bei der Orientierung der optischen Achse parallel zur z-Achse (Bezeichnung der Achsen wie in § 3) erhalten wir wie früher $\varrho > 1$, während Cabannes $\varrho = 0$ gefunden hat. Ist die optische Achse parallel x oder y, so bekommen wir wie in den ersten Messungen Übereinstimmung mit dem Cabannesschen Resultat, nämlich $\varrho = 0$ bzw. $\varrho \approx 1$. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 8 nochmals zusammengestellt.

Tabelle 8. Depolarisationsgrad der 9 μ-Linie.

Optische Achse parallel	x	y	z
Cabannes . .	0	1	0
Wir	0	≈ 1	> 1

Eine Erklärung für diese Diskrepanz kann nicht gegeben werden. Jedenfalls bietet die Beobachtung an der 9 μ-Linie wegen deren großer Intensität keine besonderen Schwierigkeiten, so daß das Resultat kaum auf Versuchsfehlern beruhen dürfte. Der Kristall selbst war klar, und es ist nicht anzunehmen, daß verschiedene Individuen verschiedenes Verhalten zeigen sollten.

Es sei noch bemerkt, daß die Theorie für alle Orientierungen des Kristalls $\varrho = 0$ verlangt, wenn die CO_3-Gruppe trigonal angenommen wird. Früher wurde gezeigt[1]), daß man die von Null abweichenden ϱ-Werte unserer Messungen in der y- und z-Orientierung aber erklären kann, wenn man der CO_3-Gruppe die Symmetrie eines gleichschenkligen Dreiecks zuerkennt.

Während also für die 9 μ-Linie die Diskrepanz zwischen Cabannes und uns bleibt, erhalten wir jetzt für die damals sehr schwierig zu beobachtende 14 μ-Linie Ergebnisse, die mit denen von Cabannes besser übereinstimmen, und zwar ist für die drei möglichen Fälle (Achse $\| x$, $\| y$, $\| z$) ϱ bzw. ≈ 1, ≈ 1, > 1, während wir früher an Stelle des ersten Wertes $\varrho \ll 1$ erhalten haben (vgl. Tabelle 9). Die neuen Werte widersprechen allerdings einer noch nicht veröffentlichten Theorie von Placzek[2]), die verlangt, daß für den Fall, bei dem die Achse parallel x ist, $\varrho \ll 1$ ist.

Tabelle 9. Depolarisationsgrad für die 14 μ-Linie.

Optische Achse parallel	x	y	z
Cabannes . .	0,8	1	6
Wir	≈ 1	≈ 1	> 1
Placzek . . .	$\ll 1$	1	> 1

[1]) F. Matossi, ZS. f. Phys. **64**, 34, 1930. — [2]) Vgl. hierzu F. Matossi, Phys. ZS. **34**, 230, 1933.

Nach Placzek ist nämlich für die drei genannten Fälle $\varrho = b/a$, $\varrho = 1$, $\varrho = 1 + a/b$, wobei für die entarteten inneren Schwingungen der CO_3-Gruppe, zu denen die 14 μ-Linie gehört, $a \gg b$ sein soll. Diese letzere Forderung steht also in Widerspruch zum jetzigen experimentellen Ergebnis, während die älteren Resultate für 14 μ mit der Placzekschen Theorie in Einklang waren.

Für Natronsalpeter gilt dasselbe wie für Kalkspat.

Es bedarf wohl noch weiterer Untersuchungen, ehe das Problem der Polarisation der Raman-Strahlung als abgeschlossen bezeichnet werden kann.

Zusammenfassung. Der Depolarisationsgrad der molekularen Rayleighschen Streustrahlung in Kristallen wird als Funktion der Orientierung des Kristalls untersucht. Es wird die Theorie für rhombische, trigonale, hexagonale und tetragonale Kristalle entwickelt. Dabei ergibt sich u. a. das Resultat, daß z. B. für trigonale (optisch einachsige) Kristalle die Richtungen senkrecht zur optischen Achse für die Streustrahlung nicht alle als gleichwertig gelten können. Dieser „Anisotropieeffekt" ist die Folge der Tatsache, daß die elastischen Konstanten eines Kristalls unter Umständen eine niedrigere Symmetrie aufweisen als die optischen Konstanten.

Experimentell wird der Depolarisationsgrad in Glas, Steinsalz, Topas, Kalkspat und Quarz untersucht. Die Streuung in Glas, Steinsalz und Topas ist nicht molekularen Ursprungs, Quarz und Kalkspat dagegen streuen im wesentlichen molekular. Für Quarz konnte dies direkt durch Untersuchung der Temperaturabhängigkeit nachgewiesen werden. Quarz zeigt den Anisotropieeffekt in befriedigender Übereinstimmung mit der Theorie. Bei Kalkspat wird zwar ein Effekt gefunden, doch ist in quantitativer Beziehung keine Übereinstimmung mit der Theorie vorhanden.

Im Anhang wird kurz auf die Polarisation der Raman-Streustrahlung in Kalkspat eingegangen.

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1931 bis 1933 im Physikalischen Institut der Universität Breslau ausgeführt. Herrn Prof. Dr. Cl. Schaefer danke ich herzlich für sein Interesse und für die Großzügigkeit, mit der er mir die Mittel seines Instituts zur Verfügung stellte.

Ein Teil der verwendeten Apparatur wurde aus Mitteln der Helmholtz-Gesellschaft beschafft, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

Breslau, April 1934.

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG.)

Bemerkung über die Erreichung hoher Auflösungen mit dem elektronenoptischen Immersionsobjektiv.

Von **E. Brüche** und **W. Knecht** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Oktober 1934.)

Es wird über Versuche berichtet, hohe Auflösungen mit dem Immersionsobjektiv zu erzielen. Die höchste mit dem üblichen elektrischen Elektronenmikroskop erreichte Auflösung wird zu $1^1/_2$ μ bestimmt. Auf die Bedeutung der Korngrenzen als Störungsstellen des Bildes wird hingewiesen.

In einstufiger[1]) Vergrößerung wird mit dem gebräuchlichen 2 Blenden-Immersionsobjektiv[2]) von 1 mm weiten Blenden bei einem 25 cm langen Strahlengang normalerweise bei 60facher Vergrößerung gearbeitet. Die Vergrößerung läßt sich durch Ändern der Entfernung zwischen erster Blende und Kathode auf das 180fache, durch Anwenden einer dritten Blende auf das 230fache steigern[2]) [3]). Verlängern des Strahlenganges auf 1 m bringt die Vergrößerung maximal auf das 750- bzw. 960fache. Eine weitere Erhöhung der Vergrößerung läßt sich im Prinzip durch Verkleinern der Blendenöffnung erzielen. Würde man von den üblichen Weiten von 1 mm auf z. B. 0,2 mm übergehen, so erhielte man 3600- bzw. 4600fache Vergrößerung bei 1 m Strahlenlänge.

Für den wahren Wert einer Vergrößerungsanordnung sind jedoch nicht die möglichen Vergrößerungen, sondern die erzielten Auflösungen (Abstand zweier getrennt abgebildeter Objektpunkte) maßgebend. Die Grenze der experimentell ermittelten Auflösung einer Abbildung kann drei Ursachen haben: 1. Mangelhaftigkeit des optischen Systems (Linsenfehler), 2. Beugungserscheinungen (prinzipielle Grenze), 3. Fehlen geeignet eng benachbarter Objektpunkte (ungeeignetes Objekt).

Als Auflösungsgrenze der mit dem Immersionsobjektiv erzielten Abbildungen selbstemittierender Glühkathoden wurde bisher 10 μ angegeben[3]). Sie war so bestimmt worden, daß eine scharfe Aufnahme von 60facher Vergrößerung lichtoptisch weitervergrößert und ausgemessen worden war. Die erzielte Grenze schien ihren Grund in den durch Uneben-

[1]) D. h. ohne Zwischenbild, das nochmals vergrößert wird. — [2]) H. Johannson, Ann. d. Phys. **18**, 385, 1933. — [3]) Vgl. Brüche-Scherzer, Geometrische Elektronenoptik, S. 227. Berlin, Julius Springer, 1934. — [3]) E. Brüche u. H. Johannson, ZS. f. techn. Phys. **14**, 487, 1933. In dem Buch von Brüche-Scherzer hat sich auf S. 272 ein Fehler eingeschlichen, indem die dort genannte Auflösung versehentlich um den Faktor 2 zu hoch angegeben wurde. Es muß heißen 10 μ statt 5 μ.

heiten des Objekts bedingten Verzerrungen des abbildenden Potentialfeldes zu haben.

Nachdem polierte Kathoden eingeführt worden sind und die Aktivierungsmethode wesentlich verfeinert wurde, haben wir versucht, die *heute* erzielbare Auflösungsgrenze festzulegen. Verkleinerungen der Blendenöffnungen von 1 mm zunächst auf 0,4 mm und dann auf 0,2 mm brachten keinen Fortschritt. Die Vergrößerungen stiegen zwar, wie es zu

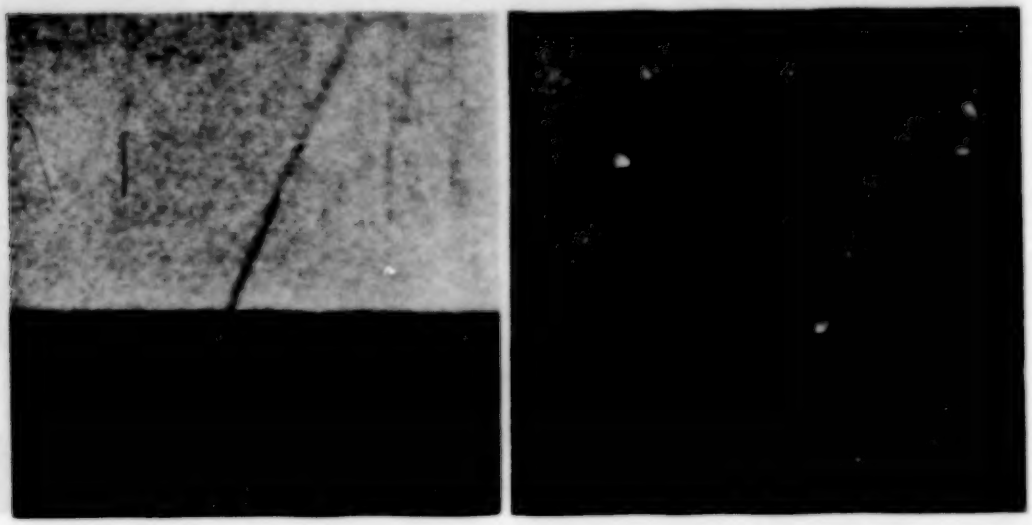


Fig. 1.
Einzelheiten eines Kristallitbildes von Nickel (Originalaufnahme 60fach, Wiedergabe 400fach.)

erwarten ist, doch die Auflösung wuchs nicht, was vorzugsweise seinen Grund in der höheren Empfindlichkeit kleiner Systeme gegen Herstellungs- und Justierungsmängel haben wird. Wir sind daher zu dem bewährten 1 mm-System zurückgekehrt, mit dem wir besonders scharfe Bilder zu erreichen suchten, durch deren lichtmikroskopische Betrachtung bzw. lichtoptische Weitervergrößerung wir den Abstand gerade noch getrennter Objektpunkte bestimmten. Dabei erwies sich das Fehlen von Feinheiten im Objekt als besondere Schwierigkeit.

Fig. 1 zeigt zunächst zwei Ausschnitte aus Aufnahmen von Nickelkristalliten, die in 60facher Vergrößerung aufgenommen, aber nach lichtoptischer Weitervergrößerung in 400facher Vergrößerung wiedergegeben sind. Die Bilder, bei denen also 1 mm des Bildes 2,5 μ auf dem Objekt entspricht, zeigen im großen ganzen nur glatte Kristallitflächen, aus deren Grenzkontur kaum Schlüsse gezogen werden können. Außerdem sind jedoch auf den Aufnahmen einige Besonderheiten zu erkennen, die eine Angabe über die minimale Auflösung zulassen. Fig. 1 links zeigt eine „Ader" von maximal 2 μ Dicke in dem oberen, stark emittierenden Kristallit,

Fig. 2 rechts unten eine feine Zunge des wenig emittierenden Kristallits. Die Zunge hat etwa 2,5 μ Breite und etwa 15 μ Länge.

Um geeignetere Objekte zur Abschätzung der Auflösung zu erhalten, haben wir ein auf Nickel geritztes Gitter von 10 μ Strichabstand abgebildet. Wie es Fig. 2 zeigt, die zwei der so erhaltenen Aufnahmen in 60facher Originalvergrößerung wiedergibt, brachte uns dies Vorgehen jedoch nicht weiter, da statt der Gitterstriche die Kristallite (Korn-

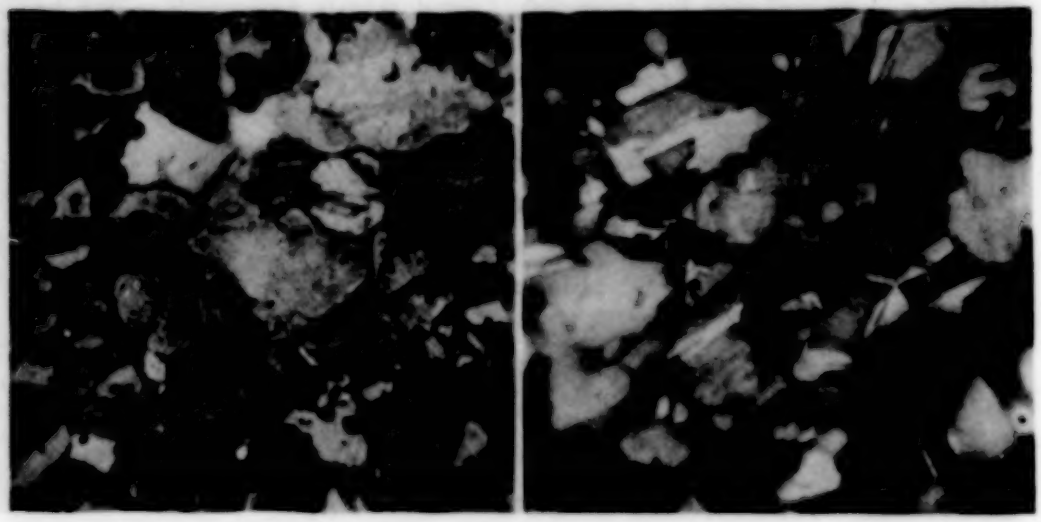


Fig. 2. Abbildungen eines auf Nickel geritzten Gitters (Vergrößerung 60fach).

grenzen) auf dem Bild hervortreten. Die beiden Aufnahmen lassen nur an einzelnen Stellen die von links oben nach rechts unten laufenden Gitterstriche erkennen.

Die beste Abschätzung für die erzielbare Auflösung erhielten wir schließlich durch Zufallsaufnahmen, bei denen sich beim Aufdampfen von Barium eine Fülle kleiner Bariumkügelchen auf der Kathodenfläche gebildet hatte, wie es Fig. 3 und 4 zeigen. Die hier wiedergegebenen Aufnahmen waren wieder in 60facher Vergrößerung aufgenommen worden, dann aber durch lichtoptische Weitervergrößerung auf 500fache bzw. 1000fache Vergrößerung gebracht worden. In Fig. 3 entspricht also 1 mm in Wirklichkeit 2 μ = 20000 Å, in Fig. 4 bedeutet 1 mm, wie es auch die Skala angibt, gerade 1 μ.

Die Aufnahmen zeigen, wie Fig. 1, Teile großer Nickelkristallite, auf denen sich jetzt aber noch helle Flecken deutlich markieren. Beim Ausmessen der Flecken in Fig. 3 findet man als sicher identifizierbaren Fleckendurchmesser $^3/_4$ mm $\sim 1^1/_2$ μ und als Mindestabstand $1^1/_2$ mm ~ 3 μ von Fleckenmitte zu Fleckenmitte gemessen. Daß nicht geringere Fleckenabstände gefunden werden, liegt weniger an der Erreichung der Auflösungs-

grenze als daran, daß so eng benachbarte Bariumkügelchen nicht vorhanden sind. Aus Fig. 3 glauben wir ohne Bedenken schließen zu können,

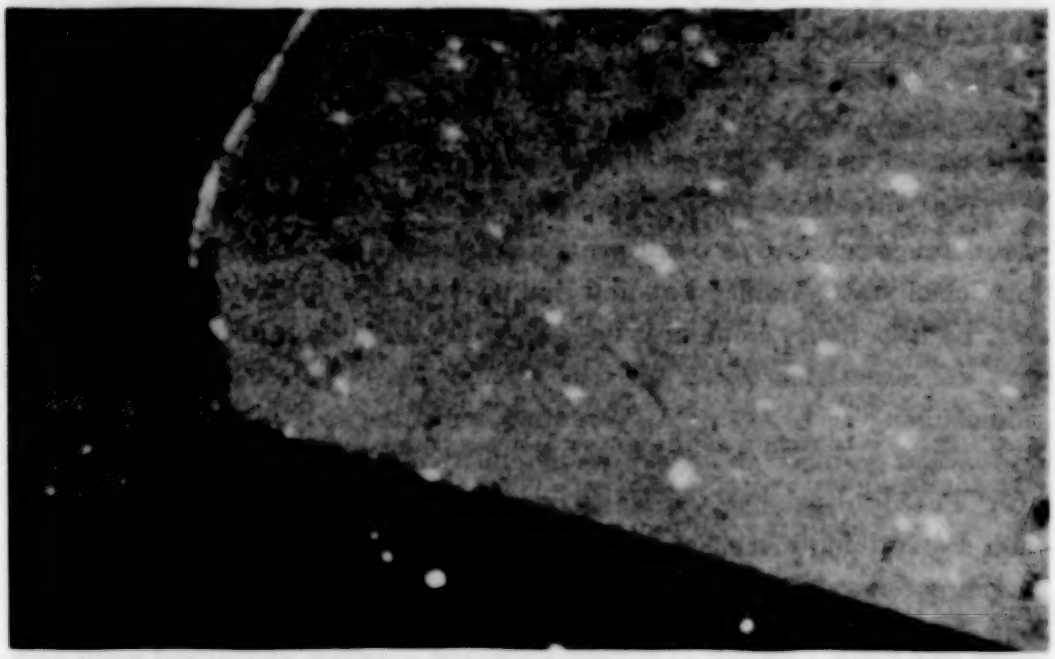


Fig. 3. Nickelkristallite mit Bariumkügelchen (Originalaufnahme 60fach, Wiedergabe 500fach).

Fig. 4. Korngrenze zwischen Nickelkristalliten (Originalaufnahme 60fach, Wiedergabe 1000fach).

daß auch Kügelchen, die halb so nahe liegen würden, wie es beobachtet wird, noch getrennt worden wären. Wir kommen so zu dem Schluß, daß die Auf-

lösung des normalen Immersionsobjektivs mit 1 mm weiten Blenden mindestens $1^1/_2$ μ beträgt. Daß die Auflösungsgrenze noch nicht erreicht ist, läßt Fig. 4 erkennen, in der ein auf das 1000fache weitervergrößerter anderer Ausschnitt der Originalaufnahme von Fig. 3 wiedergegeben ist. Es hat danach den Anschein, als ob die Unschärfen des Bildes vorzugsweise durch das schon recht stark hervorstehende Korn des mitphotographierten Leuchtschirmes bedingt sind.

Die Aufnahme Fig. 3 ist noch in anderer Hinsicht interessant. Die Aufnahme zeigt, daß an den Korngrenzen erstens eine Häufung der Bariumkügelchen stattgefunden hat und daß zweitens die Auflösung hier geringer ist. Es liegt nahe, zumindest die zweite Feststellung mit der Verschiedenheit der Austrittsarbeiten an den verschiedenen Kristallitflächen in Zusammenhang zu bringen. An den stark emittierenden Flächen ist die Austrittsarbeit geringer als an den wenig emittierenden Flächen. Das bedeutet aber Potentialsprünge verschiedener Höhe gegenüber dem Außenraum und Potentialunterschiede zwischen den Kristallitflächen selbst. Die Korngrenzen stellen danach streifenförmige Störungsgebiete dar, an denen hohe Feldstärken in Richtung der Oberfläche herrschen. Bei dem Vorliegen solcher Effekte sind Störungen des Bildes, die sich in unscharfer Abbildung und damit geringer Auflösung nahe den Korngrenzen zeigen, durchaus zu erwarten. Daß die bei unseren Bildern beobachteten Erscheinungen hiermit in Zusammenhang stehen, ist natürlich nicht bewiesen.

Zum Schluß wollen wir noch die oben gemachte Angabe, daß 1,5 μ die beim Immersionsobjektiv sichergestellte Auflösung sei, die um den Faktor 8 über der Auflösungsgrenze des Lichtmikroskops liegt, mit der beim *magnetischen* Mikroskop erzielten Auflösung vergleichen. Bei den Messungen, die von Ruska[1]) durchgeführt wurden, lagen erheblich andere Bedingungen vor. Geht man nur nach dem Endresultat, ohne darauf Rücksicht zu nehmen, daß es sich hier um *Durchstrahlungs*untersuchungen und um *zweistufige* Vergrößerungen handelte, deren Bilder *direkt* bis auf mehrtausendfache Vergrößerung gebracht worden waren, so läßt sich folgendes sagen: Beim magnetischen Mikroskop ist 0,4 μ als Auflösung sichergestellt[2]), so daß wir also hier rund viermal so weit sind wie beim Immersionsobjektiv.

---

[1]) E. Ruska, ZS. f. Phys. **87**, 580, 1934. — [2]) Brüche-Scherzer, Geometrische Elektronenoptik, S. 273. Der Autor selbst schließt aus seinen Aufnahmen auf eine Auflösung von 0,03 μ. Würden auch wir aus der Schärfe einer abgebildeten Kante Schlüsse auf die Vergrößerung ziehen, so kämen wir ebenfalls zu wesentlich höheren Werten für die Auflösung.

Gasentladung mit Fremdstrom aus der Kathode. Die Zündung im Raumladungsfeld.

Von **W. Fucks** in Aachen.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Oktober 1934.)

Der Zustand einer Gasentladung im Gebiet kleiner Stromdichten (Zündgebiet) wird untersucht mit Berücksichtigung der Feldverzerrung durch Raumladung. Die Spannung und die Stromdichte bei der Zündung werden berechnet als Funktionen des Fremdstromes, der (etwa infolge Bestrahlung) aus der Kathode der Entladung zufließt.

1. Der Strom bei der Zündung und der Fremdstrom. Nach Townsend gehört zur Zündung der Strom unendlich[1]). Von Rogowski ist im Gegensatz dazu gezeigt worden[2]), daß der Durchschlag unter Umständen auch von einem einzigen Anfangselektron aus verständlich gemacht werden kann. Daher konnte Rogowski in seiner Theorie der Gleichgewichtsentladung[3]) der Zündung den Grenzfall einer Zündung mit der Stromdichte Null zugrundelegen.

Wir wissen nun aus dem Experiment, daß zur (statischen) Zündung eine ganz bestimmte endliche Zündstromdichte i_Z gehört. Auch von seiten der Theorie[4]) ist oft darauf hingewiesen worden, daß der Strom bei der Zündung nicht unendlich, sondern nur groß zu sein braucht. Es ist notwendig zu fragen, in bezug auf welche andere Größe der Zündstrom groß sein soll. Aus Townsends Arbeiten wissen wir, daß für das Zustandekommen des Durchschlags der dunkle Vorstrom von wesentlicher Bedeutung ist. Dessen Existenz und Größe ist abhängig von Fremdstrom, der z. B. durch (natürliche oder künstliche) Bestrahlung der Kathode aus dieser austritt und der etwa als Sättigungsstrom im Vakuum gemessen werden kann. Wir können vermuten, daß der Zündstrom i_Z groß sein muß in bezug

[1]) Vgl. die Darstellungen: J. S. Townsend, Handb. d. Radiol. Bd. I; R. Seeliger, Physik der el. Entladungen in Gasen; Handb. d. Phys. XIV, Kap. 5 (Bär) und Kap. 7 (Warburg) sowie Kap. 1 (Stücklen), Handb. d. Exp.-Phys. **13**, [3] (R. Seeliger u. G. Mierdel); Müller-Pouillet, Lehrb. d. Phys. IV, 3. Teil, 2. Abschn. (M. Steenbeck). Vgl. ferner die Arbeiten W. Rogowski, Arch. f. Elektrotechn. **16**, 761, 1926; **20**, 104, 1928; J. Slepian, Electr. World **14**, 761, 1928; L. B. Loeb, Science 509, 1929; A. v. Hippel u. J. Franck, ZS. f. Phys. **57**, 696, 1927; M. Steenbeck, ZS. f. Phys. **53**, 192, 1929; L. B. Loeb, Journ. of Frankl. Inst. 15, 1930; W. O. Schumann, ZS. f. techn. Phys. **19**, 201, 1930. — [2]) W. Rogowski, Arch. f. Elektrot. **25**, 551, 1931; Elektrot. u. Maschinenbau **50**, 1, 1932. — [3]) W. Rogowski, Arch. f. Elektrot. **26**, 643, 1932; W. Rogowski u. W. Fucks, ebenda **27**, 743, 1933; W. Fucks, ZS. f. Phys. **87**, 139, 1933. — [4]) W. O. Schumann, R. Seeliger, W. Rogowski, a. a. O.

auf diesen Fremdelektronenstrom i_F und wir stellen uns die Aufgabe, dies Verhältnis i_Z/i_F theoretisch herzuleiten.

2. Zündspannung und Fremdstrom. Bis zu den Arbeiten von J. Herweg[1]) herrschte vielfach die Ansicht, daß die Zündspannung U_Z der Gasentladung bei einem bestimmten gegebenen Gas eine Funktion lediglich des Druckes p und des Elektrodenabstandes L sei. Man nahm an, daß die auch schon früher übliche Bestrahlung der Kathode mit ultraviolettem Licht nur den Zündverzug aufhebe. Herweg zeigte dann, daß die Zündspannung selbst durch Fremdelektronenzufuhr in die Entladungsbahn herabgesetzt wird. Den gleichen Effekt erzielten A. M. Tyndall und A. P. Chattok[2]) durch Einwirkung einer glimmenden Hilfsspitze. Weitere Beobachtungen und auch Anwendungen kennen wir von O. v. Bayer und W. Kutzner[3]), H. Kniepkamp[4]), H. Greinacher[5]). Diese Arbeiten liefern in ihrer Gesamtheit den sicheren Beweis für die Existenz des Effektes.

Quantitative Einzelheiten bringen insbesondere die neueren experimentellen Arbeiten von N. Campbell[6]) H. Alterthum, M. Reger und R. Seeliger[7]), Rogowski und Tamm[8]), Masch[9]), Dunnington[10]), Marx[11]) und von Cauvenberghe und Marshall[12]). Es läßt sich der ungefähre Verlauf der Absenkung der Zündspannung mit der Bestrahlung schon übersehen, und zwar hat eine auch nur schwache Hilfserregung bereits eine sehr gut merkliche Herabsetzung der Zündspannung zur Folge, mit weiter wachsender Fremdionisierung nimmt der Effekt jedoch schließlich nur noch wenig zu. Von der geschilderten Erscheinung kann Townsends Theorie keinerlei Rechenschaft geben, da in ihre Zündbedingung lediglich die Elektrodenkonfiguration und die Ionisierungskoeffizienten eingehen, der Fremdstrom (Hilfserregung) dagegen, von der die Beeinflussung der Zündspannung abhängt, ganz herausfällt. Bereits Herweg macht für die Änderung der Zündspannung die Feldverzerrung durch die Raumladung verantwortlich. Wir stellen uns daher die Aufgabe, der Zündung das Raumladungsfeld zugrunde zu legen. Dies Feld wollen wir in Beziehung setzen zur

---

[1]) J. Herweg, Ann. d. Phys. **24**, 326, 1907. — [2]) A. P. Chattok u. A. M. Tyndall, Phil. Mag. **20**, 271, 1910; **21**, 585, 1911. — [3]) O. v. Bayer u. W. Kutzner, ZS. f. Phys. **21**, 46, 1924. — [4]) H. Kniepkamp, ebenda **40**, 12, 1926. — [5]) H. Greinacher, Phys. ZS. **26**, 376, 1925. — [6]) N. Campbell, Phil. Mag. **40**, 585, 1920; **3**, 945, 1041, 1927. — [7]) H. Alterthum, M. Reger u. R. Seeliger, ZS. f. techn. Phys. **9**, 161, 1928. — [8]) W. Rogowski u. R. Tamm, Arch. f. Elektrot. **14**, 235, 1928. — [9]) K. Masch, ebenda **26**, 561, 1930. — [10]) F. G. Dunnington, Phys. Rev. **38**, 1535, 1931. — [11]) E. Marx, Lichtbogengleichrichter. Berlin, Julius Springer, 1932. — [12]) Cauvenberghe u. Marshall, Rev. Gén. de l'Electr. **27**, 381, 1931.

Fremdstromdichte i_F und dadurch den Zusammenhang zwischen Zündspannung und Fremdstrom gewinnen.

3. Rogowskische Theorie der Gleichgewichtsentladung. Zur Lösung der beiden genannten Aufgaben ist es notwendig, den Fremdstrom in die Theorie der Gasentladung einzuführen. Wir gehen dabei aus von der Rogowskischen Theorie der Gleichgewichtsentladung, deren Ergebnisse, soweit sie benötigt werden, nach einer an anderer Stelle[1]) an Hand von Modellen gegebenen Darstellung hier kurz zusammengestellt werden sollen. Unter Berücksichtigung der Stoßionisierung durch Elektronen im Gas, der Oberflächenionisierung der positiven Träger an der Kathode und unter Vernachlässigung der Stoßionisierung der Ionen im Gas sowie der Trägerverluste durch Diffusion, Querkraft und Rekombination führt, wie zuerst von W. O. Schumann[2]) gezeigt worden ist, die Verknüpfung von Raumladegleichung und Ionisierungsgleichung für das ebene Problem zu der für jede Gleichgewichtsentladung geltenden Differentialgleichung

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(\sqrt{E}\,\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right)-\alpha\left(\sqrt{E}\,\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right)-\frac{4\pi i\alpha}{k}=0 \qquad (1)$$

mit den Bezeichnungen:

E = elektrische Feldstärke, x = Längskoordinate, α = Ionisierungskoeffizient der Elektronen im Gas, i = Stromdichte, k = Beweglichkeit der positiven Träger.

Dabei ist die Längskoordinate x positiv gerechnet in der Richtung von der Kathode zur Anode, die Feldstärke dagegen in umgekehrter Richtung.

Auf einer vollkommen anderen Grundlage wurde von Compton und Morse eine Theorie (des Kathodenfalls) der Glimmentladung gegeben[3]), in der ein Extrempostulat für die Elektronenionisierung als Ausgangspunkt gewählt ist. Diese Theorie ist mit den oben angegebenen Grundlagen nicht verträglich[4]).

Für die Möglichkeit der Durchführung einer geschlossenen Theorie erwies sich als entscheidend die Erkenntnis Rogowskis, daß es die Krümmungseigenschaften der Kurve der Elektronenionisierung α sind, die zusammen mit der Grundgleichung (1) den Übergang von dem (labilen) Bereich der Zündung zur (stabilen) stationären Entladung verständlich werden lassen.

---

[1]) W. Rogowski u. W. Fucks, Arch. f. Elektrot. **27**, 743, 1933. — [2]) W. O. Schumann, ZS. f. techn. Phys. **11**, 194, 1930. — [3]) K. T. Compton u. P. M. Morse, Phys. Rev. **30**, 305, 1927; M. Steenbeck, ZS. f. Phys. **53**, 192, 1929; **72**, 505, 1931; A. v. Hippel, ebenda **76**, 1, 1932. — [4]) W. Rogowski, ebenda **82**, 473, 1933.

Die strenge Lösung von Gleichung (1) führt nach dieser Theorie für jede Gleichgewichtsentladung zu einer Verknüpfung von Spannung U, Elektronenabstand L, Stromdichte i und Kathodenfeldstärke E_K.

Anschaulich finden diese Zusammenhänge ihren Ausdruck in zwei räumlichen Darstellungen. In der einen ist die Spannung U in Abhängigkeit von den beiden unabhängigen in der Grundebene aufgetragenen Variabeln i und E_K als Oberfläche des „Gebirges der Spannung" im Raum ausgebreitet

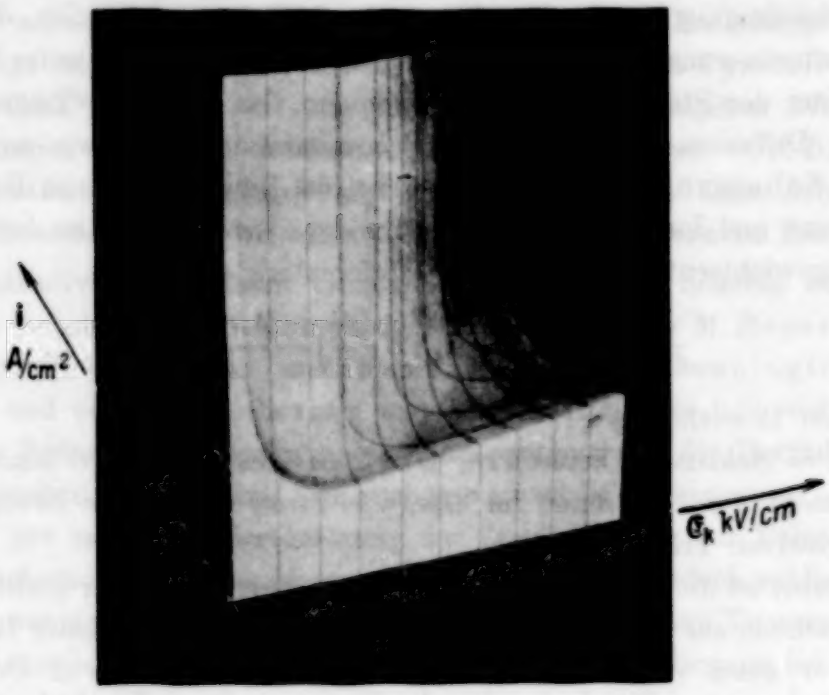


Fig. 1.

[Fig. 1[1])]. Die andere zeigt die Schlagweite L in gleicher Abhängigkeit über der gleichen Grundebene aufgetragen [Fig. 2[1])].

Uns interessiert hauptsächlich das Gebirge der Spannungen. Es ist für Atmosphärendruck berechnet und kann nach den mit den Grundgleichungen verträglichen Ähnlichkeitsgesetzen auf andere Drucke umgerechnet werden. In der bekannten Durchschlagskurve für Gase ist die Durchschlagsspannung U_Z bei gegebenem Druck aufgetragen abhängig vom Elektrodenabstand L. In den vorliegenden Darstellungen tritt dagegen die Kathodenfeldstärke E_K als unabhängige Variable auf. Die Durch-

[1]) Entnommen der Arbeit von W. Rogowski u. W. Fucks, Arch. f. Elektrot. **27**, 743, 1933.

schlagskurve erscheint also (deformiert und) seitenvertauscht. Man erkennt sie im Modell Fig. 1 als oberen Rand der vorderen Schnittebene. Links vom Minimum (also für E_K klein) haben wir den Weitdurchschlag. Der Nahdurchschlag gehört zu den großen E_K-Werten rechts vom Durchschlagsminimum. In dieser Theorie stellt sich die Zündung somit dar als die Schnittkurve der Fläche für die Spannungen sämtlicher theoretisch überhaupt möglichen Gleichgewichtsentladungen mit der Ebene „Stromdichte gleich

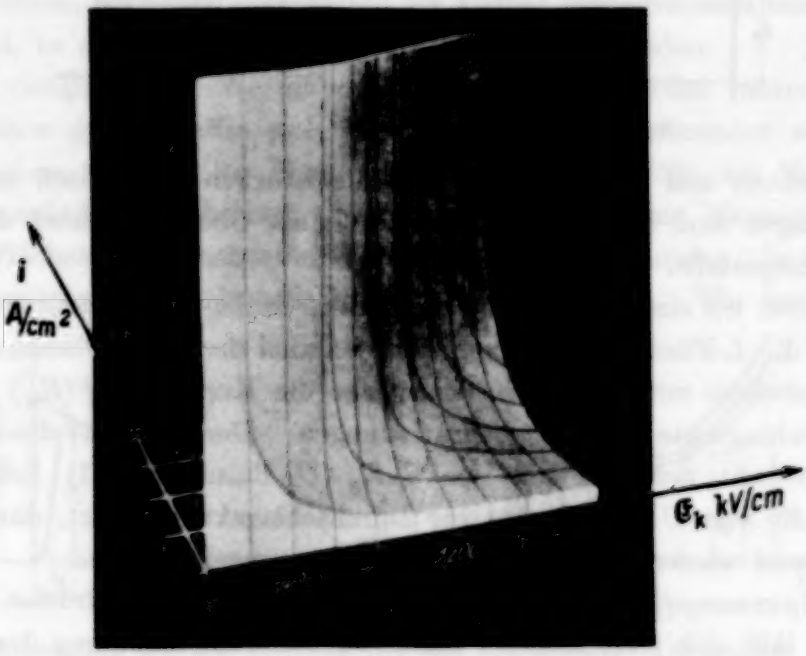


Fig. 2.

Null". Alle Gleichgewichtsentladungen mit merklichen oder gar großen Stromdichten erscheinen in die Tiefe des Gebirges verlagert. Greift man eine bestimmte Stromdichte heraus und hält sie konstant, so findet man für den Verlauf der Spannung in Abhängigkeit von der Kathodenfeldstärke eine der Durchschlagskurve ähnliche und ihr ähnlich gelegene Kurve, wie man es aus Stetigkeitsgründen nicht anders erwartet. Eine Anzahl solcher Kurven sind auf der U-Fläche des Modells kenntlich gemacht.

Für das Folgende ist es wichtig, sich den Verlauf der Schnitte konstanter Kathodenfeldstärke zu vergegenwärtigen. Für Kathodenfeldstärken, die dem Weitdurchschlag entsprechen, ergibt sich ein Verlauf nach Fig. 3, beim Durchschlagsminimum und im Nahdurchschlag gilt Fig. 4. Die Spannung sinkt hier nach der Zündung ab und steigt nach Durchlaufen eines Minimums wieder an. Die Stromspannungskennlinie der Entladung erhält

man nicht aus dem U-Gebirge allein. Es ist vielmehr das Gebirge der Elektrodenabstände L mit heranzuziehen. Als Schnittlinie der L-Fläche mit der Schnittebene $i = 0$ erkennt man in dem letzteren Gebirge die bekannte Kurve der Schlagweiten in Abhängigkeit von der Kathodenfeldstärke. Die Elektrodenabstände sämtlicher zu merklichen oder gar großen

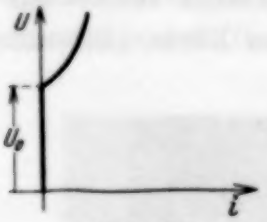


Fig. 3.

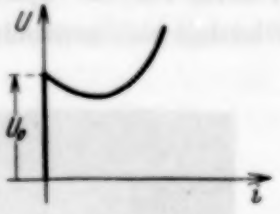


Fig. 4.

Stromdichten und gegebenen Kathodenfeldstärken theoretisch möglichen Entladungen sind in die Tiefe des Modells als Oberfläche über der i-E_K-Ebene dargestellt.

Greifen wir eine bestimmte vorgegebene Schlagweite heraus, schneiden wir also die L-Fläche durch eine Ebene parallel der Grundebene, so liefert die Schnittlinie mit der Gebirgsoberfläche die Kurve $i = f(E_K)$ aller bei dieser Schlagweite möglichen Entladungen. Der Schnitt dieses i-E_K-Zylinders mit der U-Fläche im i-E_K-U-Raum (Fig. 1) liefert eine Kurve, die von $U = 0$ an bis zur Durchschlagskurve führt, dann etwas absinkt und wieder ansteigt: die Stromspannungskennlinie.

4. Spannungsflächen unter Berücksichtigung des Fremdstromes. Unsere Aufgabe läßt sich jetzt schärfer fassen. Bei Vernachlässigung der Fremdionisierung erhalten wir die U-Fläche nach Fig. 1. Wir charakterisieren sie durch die Gleichung:

$$i_F = 0. \tag{2}$$

Unsere Frage lautet nun: Welches sind die zu endlichen Fremdströmen $i_F = \text{const}$ zugehörigen U-Flächen.

Es ist bekannt, daß zu $i_F = 0$ der Ionisierungsanstieg 1 gehört[1]). Fassen wir dagegen einen bestimmten endlichen Wert für i_F ins Auge, so gehört dazu, wie bereits eingangs bemerkt, eine endliche Zündstromdichte, die wir groß gegen i_F vermuten, und eine unter U_0 abgesenkte Zünd-

[1]) Verursachen N_0 von der Kathode ausgehende Elektronen auf dem Wege über die Erzeugung positiver Ionen im Gas und deren Ionisierung durch Stoß an der Kathode N_1 neue Elektronen, so ist das Verhältnis $\mu = N_1/N$ der Ionisierungsanstieg. Vgl. dazu R. Seeliger, Gasentladungen, 2. Aufl., 1934, S. 425; ferner: W. Rogowski, Arch. f. Elektrot. **25**, 551, 1931; **26**, 643, 1932; W. Rogowski u. W. Fucks, ebenda **27**, 743, 1933; W. Fucks, ZS. f. Phys. **87**, 139, 1933.

spannung[1]). Wir sind dabei also in einem Bereich, wo der Ionisierungsanstieg kleiner als 1 ist. Danach erwarten wir für einen Schnitt

$$E_K = \text{const} \tag{3}$$

beispielsweise im Bereich des Nahdurchschlages einen Verlauf der Kontur des Gebirges nach Fig. 5. Anschließend an den Abschnitt $i < i_F$, der der Raumladecharakteristik der unselbständigen Entladung entspricht und der uns hier nicht interessiert, beginnt die U-Fläche bei der Stromdichte $i = i_F$, erreicht ein Maximum und sinkt wieder ab, um schließlich bei größeren Stromdichten, bei denen der Einfluß des kleinen Fremdstromes unbeträchtlich wird, in den bereits bekannten Verlauf einzumünden.

Zu verschiedenen Werten des Fremdstromes werden immer andere Oberflächen gehören, die sich alle schalenartig übereinander schichten. Insbesondere werden also Flankensteilheit und die Höhe des Maximums jeweils verändert erscheinen. Wir erhalten somit eine Mannigfaltigkeit von U-Flächen mit konstanten Werten von i_F als Parameter. In ähnlicher Weise ergibt sich eine Mannigfaltigkeit von L-Flächen. Wir beschränken

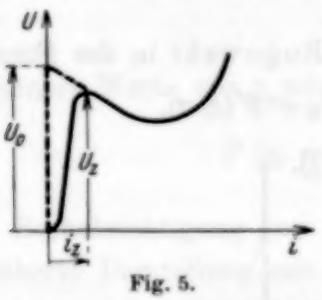


Fig. 5.

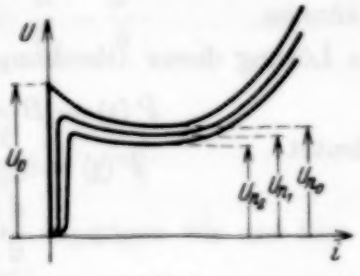


Fig. 6.

uns im folgenden auf die Berechnung der U-Flächen. Diejenigen L-Werte, die wir brauchen, können in genügender Näherung aus dem unveränderten L-Gebirge entnommen werden. Die zu gleichen i_F-Werten zugehörigen Paare von U- und L-Flächen müssen eine unendliche Mannigfaltigkeit von Stromspannungskennlinien mit i_F als Parameter liefern. Zum Maximum gehört die jeweilige Zündspannung U_Z, die Zündstromdichte i_Z und eine bestimmte, gegenüber dem statischen Feld vergrößerte Kathodenfeldstärke E_{KZ}. Für eine feste gegebene Schlagweite wird man also in theoretischer Herleitung Kennlinien erhalten müssen, wie sie schematisch bereits von Seeliger und Schmekel und von Mierdel als „vollständige Charakteristiken" einer Entladung „ohne" bzw. „mit Hilfserregung" vom Experiment her aufgezeichnet worden sind.

5. Stationäre Glimmentladung mit Fremdstrom. Man übersieht bereits an dieser Stelle, wie sich in die vorliegende Darstellung der Fall einer aus-

[1]) Hier und im folgenden bezeichnen wir mit U_0 die „Townsend-Zündspannung" d. h. die Zündspannung U_Z für den Grenzfall $i_F \to 0$.

gebildeten Glimmentladung mit starker Fremdelektronenzufuhr aus der Kathode einordnen wird[1]). Wir haben diesen Fall z. B. bei den gasgefüllten Glühkathodengleichrichtern. Wir werden U-Flächen erwarten, die auch bei großen Stromdichten unterhalb der U-Fläche der ganz selbständigen Entladung verlaufen (Erniedrigung des Kathodenfalls) (Fig. 6). Auch die L-Flächen werden nach kleineren Werten verlagert erscheinen. Wir werden im 8. Abschnitt die Gleichgewichtsbedingung für eine derartige Entladung angeben[2]).

6. Das U-Gebirge bei kleinen Strömen im Durchschlagsminimum und im Nahdurchschlagsgebiet. Wir verschaffen uns zunächst eine Darstellung der Oberfläche im U-Gebirge für einen Strombereich, der den Zündstrom sicher noch mit umfaßt, dessen maximale Stromdichten aber klein sein können im Vergleich zu denen der fertig ausgebildeten Entladung.

Es leuchtet ohne weiteres ein, daß der Fremdstrom lediglich die Grenzbedingung an der Kathode verändert, nicht dagegen die Differentialgleichung (1) selbst, von der wir also, ohne sie verändern zu müssen, ausgehen können.

Die Lösung dieser Gleichung (1) gibt Rogowski in der Form

$$P(\mathfrak{z}) - B = -\tfrac{3}{2}\,\Delta\,\alpha_K\,e^{a}\,F(a,\sigma), \tag{4}$$

wo bedeutet:

$$\left.\begin{aligned} P(\mathfrak{z}) &= \mathfrak{z} - \ln(1+\mathfrak{z}),\\ \mathfrak{z} &= \frac{\mathrm{d}\,\eta}{\mathrm{d}\,x}\cdot\frac{k}{6\,\pi\,i},\\ \eta &= E^{3/2},\\ B &= P(\mathfrak{z}_K). \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Index K deutet auf Kathode hin (A auf Anode), γ = Oberflächenionisierungskoeffizient der positiven Träger an der Kathode,

$$\left.\begin{aligned} \Delta &= \frac{k\,E_K^{\,2}}{6\,\pi\,i},\\ a &= \frac{c_2}{E_K}, \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

c_2 = Konstante aus dem Townsendschen Ansatz für α; $\left[\alpha = c_1 e^{-\frac{c_2}{E}}\right]$.

$$F(a,\sigma) = \int_a^1 e^{-\frac{a}{\sigma}}\sqrt{\sigma}\,\mathrm{d}\,\sigma, \tag{7}$$

$\sigma = E/E_K$ (relative Feldstärke).

---

[1]) Vgl. hierzu auch R. Seeliger, Gasentladungen, 1. Aufl., S. 347 sowie W. Rogowski, Arch. f. Elektrot. **25**, 572, 1931. — [2]) Ich komme auf diesen Fall in einer folgenden Arbeit zurück.

Gleichung (4) definiert $\mathfrak{z}$ als Funktion von σ. Es ergibt sich mit dieser Funktion $\mathfrak{z}(\sigma)$ als ein wesentliches Ergebnis der Theorie für das Potential bei x der Ausdruck:

$$U = \int_0^x E \,\mathrm{d}\, x = \frac{3}{2} \Delta E_K \int_\sigma^1 \frac{\sigma \sqrt{\sigma}}{\mathfrak{z}(\sigma)} \,\mathrm{d}\, \sigma. \tag{8}$$

Das Integral in (8) läßt sich allgemein nicht ausführen. Wir müssen uns daher zunächst durch Spezialisierung auf unser Problem eine für unsere Aufgabe geeignete Lösung verschaffen.

Bei der Zündung wird das Feld zwar schon verzerrt sein, jedoch wird die relative Feldstärke $\sigma = E/E_K$ überall nicht allzuweit von 1 entfernt sein.

In diesem Fall schreibt man:

$$\left.\begin{aligned} F(a, \sigma) &= e^{-a}(1-\sigma)[1 - A_1(1-\sigma) - A_2(1-\sigma)^2 - \cdots], \\ A_1 \equiv A &= \frac{1}{4} + \frac{a}{2}, \\ A_2 &= \frac{1}{24} + \frac{a}{6} - \frac{a^2}{6}. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Für kleinere Werte von $\mathfrak{z}$ schreibt man:

$$P(\mathfrak{z}) = \frac{\mathfrak{z}^2}{2}\left[1 - \frac{2}{3}\mathfrak{z} + \cdots\right]. \tag{10}$$

Unter Berücksichtigung von (9) und (10) begnügen wir uns hier für eine angenäherte Darstellung mit der Lösung:

$$\mathfrak{z}(\sigma) = \sqrt{2B - 3\Delta\alpha_K(1-\sigma) + 3\Delta\alpha_K A(1-\sigma)^2}. \tag{11}$$

Damit wird (8)

$$U = \frac{3}{2} \Delta E_K \int_{\sigma_A}^1 \frac{\sigma \sqrt{\sigma}\,\mathrm{d}\,\sigma}{\sqrt{2B - 3\Delta\alpha_K(1-\sigma) + 3\Delta\alpha_K A(1-\sigma)^2}}. \tag{12}$$

Mit

$$\begin{aligned} (1-\sigma) &= \lambda, \\ (1-\sigma_A) &= \lambda_A \end{aligned}$$

erhalten wir nach Entwicklung des Integranden

$$U = \frac{3}{2} \Delta E_K \int_0^{\lambda_A} \left(\psi^0 + \psi' \lambda + \frac{\psi''}{2} \lambda^2 + \cdots\right) \mathrm{d}\,\lambda$$

mit

$$\begin{aligned} \psi^0 &= (2B)^{-1/2}, \\ \psi' &= \tfrac{3}{2} \Delta\alpha_K (2B)^{-3/2} - \tfrac{3}{2}(2B)^{-1/2}, \\ \psi'' &= \tfrac{3}{4}(3\Delta\alpha_K)^2 (2B)^{-5/2} - (\tfrac{9}{2}\Delta\alpha_K + 3\Delta\alpha_K A)(2B)^{-3/2} + \tfrac{3}{4}(2B)^{-1/2}. \end{aligned}$$

Dabei ist λ_A in unserer Näherung so bestimmt:

$$\lambda_A = \frac{1}{2A} \pm \sqrt{\left(\frac{1}{2A}\right)^2 + \frac{\mathfrak{z}_A^2 - 2B}{3\Delta\alpha_K A}},$$

oder da

$$\mathfrak{z}_A^3 = \left(\frac{k}{l}\right)^2 < 2B \quad \text{und} \quad \frac{2B}{3\Delta\alpha_K A} < \left(\frac{1}{2A}\right)^2,$$

und da allein das negative Zeichen zu sinnvollen Abhängigkeiten führt:

$$\lambda_A = \frac{2B}{3\Delta\alpha_K}.$$

Schließlich ergibt sich nach Ausführung der Integration und unter Einsetzung der ψ^i und λ_A, λ_A^2 usw. und mit

$$\Delta = \frac{k E_K^{3/2}}{6\pi i}, \tag{13}$$

die Annäherung

$$U = \frac{E_K (2B)^{1/2}}{\alpha_K}\left[1 - \frac{6\pi (2B) R_1}{\alpha_K k E_K^{3/2}} i + \frac{6^2 \pi^2 (2B)^2 R_2}{k^2 \alpha_K^2 E_K^3} i^2 + \cdots\right] \tag{14}$$

mit

$$R_1 = \frac{1}{2\cdot 2\cdot 3} + \frac{1}{2\cdot 2} + \cdots + \frac{A}{2\cdot 3\cdot 3},$$

$$R_2 = \frac{1}{3^2\cdot 2^2} + \cdots$$

Damit ist die Spannung für den ins Auge gefaßten Bereich kleiner Stromdichten, also schwacher Feldverzerrung im Nahdurchschlagsgebiet und beim Durchschlagsminimum angenähert als Funktionen des Parameters E_K und der Stromdichte i dargestellt. Die Abhängigkeit von der Stromdichte zeigt den Verlauf, wie in Fig. 4 im ersten Teil der Kurve gezeichnet.

7. *Spannungsfläche bei kleineren Strömen im Weitdurchschlagsgebiet.* Während die genaue Kenntnis des Koeffizienten des in i quadratischen Gliedes in Gleichung (14) für das Folgende nicht erforderlich ist, muß beim Weitdurchschlag, wie sich zeigen wird, eine Näherung gesucht werden, die auch das Krümmungsglied noch in einiger Genauigkeit enthält.

Wir schreiben für die Spannung unter Berücksichtigung der Gleichungen (4), (7) und (8)

$$U = \frac{E_K}{\alpha_K}\int_{\mathfrak{z}_K}^{\mathfrak{z}_A} \frac{\sigma}{1+\mathfrak{z}} \frac{e^{a/\sigma}}{e^a} \mathrm{d}\mathfrak{z}. \tag{15}$$

Setzen wir

$$(1-\sigma) = \varepsilon,$$

womit (bei $\sigma \approx 1$, d. h. geringer Feldverzerrung) ε eine gegen 1 kleine Zahl ist, so erhalten wir

$$U = \frac{E_K}{\alpha_K} \int_{\mathfrak{z}_K}^{\mathfrak{z}_A} \frac{\sigma}{1+\mathfrak{z}} \left[1 + (a-1)\,\varepsilon + \frac{a^2}{2}\,\varepsilon^2 \right] \mathrm{d}\,\mathfrak{z}. \tag{16}$$

Mit

$$\varepsilon = -\frac{\mathfrak{z} - \ln(1+\mathfrak{z}) - B}{\frac{3}{2}\,\Delta\,\alpha_K} \tag{17}$$

nach Gleichung (4) und (9) und

$$\mathfrak{z}_A = \frac{k}{l} \approx 0$$

ergibt die Integration eine Gleichung, die hier nur in ihrer Spezialisierung auf den Weitdurchschlag angeschrieben werden soll:

$$U = \frac{E_K\,B}{\alpha_K} \left[1 + \frac{6\,\pi\,(a-1)}{\frac{3}{2}\,\Delta\,\alpha_K\,E_K^{3/2}} \cdot \frac{B}{2} \cdot i + \frac{(6\,\pi)^2\,a^2}{\frac{3}{2}\,k^2\,\alpha_K^3\,E_K^n} \cdot \frac{B^2}{2}\,i^2 + \cdots \right]. \tag{18}$$

Die Formel stellt, wie man sich leicht überzeugt, bei gegebenem E_K ($a > 1$!) den in Fig. 3 gezeichneten charakteristischen Verlauf der Spannung U abhängig von i im Weitdurchschlagsgebiet dar.

8. Einführung des Fremdstromes i_F. Als Grenzbedingung an der Kathode gilt für die Theorie ohne Berücksichtigung des Fremdstromes

$$i_{nK} = \gamma\, i_{pK}, \tag{19}$$

i_{nK} = negative Stromdichte an der Kathode, i_{pK} = positive Stromdichte an der Kathode.

Hier tritt nun die Fremdelektronenstromdichte i_F additiv hinzu. Wir haben also die neue Grenzbedingung

$$i_{nK} = \gamma\, i_{pK} + i_F. \tag{20}$$

Mit Rücksicht auf die bekannten Strömungsgleichungen

$$\left.\begin{aligned} i_p &= \varepsilon\, p\, u, \\ i_u &= \varepsilon\, n\, v, \\ i &= i_p + i_u = \varepsilon\,(p\,u + n\,v), \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

p = Anzahl der positiven Ionen je cm³, n = Anzahl der Elektronen je cm³, u = gerichtete Ionengeschwindigkeit, v = gerichtete Elektronengeschwindigkeit, ε = Elementarladung ($4{,}77 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh.) und mit der Abkürzung

$$\xi = \frac{i_F}{i} \tag{22}$$

schreiben wir die Grenzbedingung (20) in der Form:

$$i_{nK} = \frac{i}{1+\gamma}(\gamma + \xi). \tag{23}$$

Wir ergänzen (23) durch die Gleichung für die Stromdichte der positiven Ionen an der Kathode:

$$i_{pK} = \frac{i}{1+\gamma}(1 - \xi). \tag{24}$$

Die entsprechenden Gleichungen an der Anode werden durch die Einführung des Fremdstromes nicht berührt:

$$i_{pA} = 0; \quad i_{nA} = i. \tag{25}$$

Die Gleichgewichtsbedingung schreibt sich auch unter Berücksichtigung des Fremdstromes in der Form

$$\frac{i}{i_{nK}} = e^{\int_0^L \alpha\, dx}, \tag{26}$$

also mit (23)

$$\gamma\left(e^{\int_0^L \alpha\, dx} - 1\right) = \frac{1-\xi}{1+\xi/\gamma}. \tag{27}$$

Mit $\xi = 0$ führt sie auf die Townsendsche Zündbedingung bzw. die Rogowskische Gleichgewichtsbedingung zurück. Für $\xi > 0$ wird der Ionisierungsanstieg $\mu = \gamma\left(e^{\int_0^L \alpha\, dx} - 1\right)$ kleiner als 1, wie wir bereits im vierten Abschnitt erwarteten. Diese Gleichgewichtsbedingung beherrscht nicht nur das Gebiet kleiner Stromdichten, also die Zündung, sondern bleibt auch für voll ausgebildete Glimmentladungen mit beliebig großer Fremdstromzufuhr aus der Kathode gültig. Mit Rücksicht auf (1) und (5) liefert (23) unter Vernachlässigung von $1/l$ neben $1/k$ für den Wert $\mathfrak{z}$ an der Kathode $\mathfrak{z}_K$ den Ausdruck:

$$\mathfrak{z}_K = -\frac{1}{1+\gamma}(1 - \xi). \tag{28}$$

Damit ergibt sich für B nach (5) bei Berücksichtigung des Fremdstromes der neue Ausdruck:

$$B = P(\mathfrak{z}_K) = \ln\frac{1+\gamma}{\gamma+\xi} - \frac{1-\xi}{1+\gamma}. \tag{29}$$

Mit B aus (29) ist der Fremdstrom i_F in die Lösungen (18) und (14) eingeführt.

Die Gleichungen (14) und (18) mit (29) stellen die gesuchten analytischen Ausdrücke für die bei der Fremdelektronenstromzufuhr aus der Kathode fächerartig ineinandergeschalteten Oberflächen des neuen U-Gebirges dar.

9. Nahdurchschlag. Um ein anschauliches Bild von den in der gefundenen Lösung enthaltenen quantitativen Ergebnissen zu bekommen, diskutieren wir zunächst (14) mit (29), also den Sonderfall des Nahdurchschlags weiter. Für große Werte von γ und außerdem für kleinere Werte von ξ schreiben wir B in der Form:

$$B = \frac{1}{2\gamma^2}[1 - 2\xi + \xi^2]. \tag{30}$$

Die Einführung in (14) ergibt angenähert:

$$U = \left[\frac{\sqrt{2}\,E_K}{\gamma\,\alpha_K} - \frac{\sqrt{2}\,6\,\pi\,i\,R\,E_K}{\alpha_K^2\,\gamma^3\,k\,E_K^{3/2}}\right] - \xi\left[\frac{\sqrt{2}\,E_K}{\gamma\,\alpha_K} - \frac{18\,\sqrt{2}\,\pi\,i\,R\,E_K}{\alpha_K^3\,\gamma^3\,k\,E_K^{3/2}}\right] \tag{31}$$

mit

$$R = \frac{1}{2^3} + \frac{1}{3\cdot 2^3} + \frac{A}{2^3\cdot 3^2} + \cdots$$

Wir berücksichtigen nun, daß die Schlagweite bei verschwindendem Strom (L_0 = Townsend-Schlagweite) geschrieben werden kann:

$$L_0 = \frac{1}{\alpha_K}\ln\frac{1+\gamma}{\gamma}.$$

Dafür schreiben wir bei größeren Werten von γ

$$L_0 = \frac{1}{\alpha_K\gamma},$$

somit für den entsprechenden Wert der Durchschlagsspannung U_0 (Durchschlagsspannung für $i_F \to 0$)

$$U_0 = \frac{E_K}{\alpha_K\gamma}.$$

Damit schreibt sich (31) nunmehr

$$U = U_0\left\{1 - \varkappa i\left[1 + i_F\left(\frac{1 - 3\varkappa i}{\varkappa i^2}\right)\right]\right\}, \tag{32}$$

wenn wir setzen:

$$\varkappa = \frac{6\pi}{\gamma^3\,\alpha_K\,k\,E_K^{3/2}}. \tag{33}$$

Unter Vernachlässigung des Fremdstromes ($i_F \equiv 0$) erhalten wir sofort damit das Ergebnis

$$U = U_0[1 - \varkappa i],$$

d. h. mit wachsender Stromdichte i sinkt bei gegebener Kathodenfeldstärke E_K die Spannung U zunächst unter die Spannung U_0 der Durchschlagskurve ab, wie wir es erwarten.

Der Schnitt im Gebirge für $E_K = \text{const}$ beginnt also so, wie es Kurve I, Fig. 7 schematisch zeigt. Zur Stromdichte Null gehört die Durchschlagsspannung U_0.

Das wird anders, wenn wir den Fremdstrom berücksichtigen.

Zunächst nehmen wir an, daß nur sehr schwache Ionisation vor sich gehen soll. Dann ist i angenähert gleich i_F[1]). Unsere Formel (32) liefert dann für die Spannung U einen kleinen Wert, d. h. unsere neue Gebirgsfläche wird praktisch bei der Spannung Null mit der Stromdichte $i \approx i_F$ anfangen.

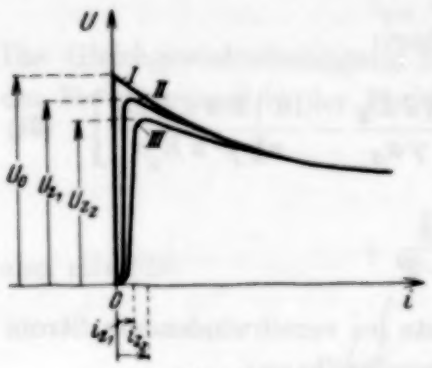


Fig. 7.

Nehmen wir den anderen Grenzfall großer Stromdichte. Jetzt liefert (32), da mit $i \gg i_F$ also

$$\frac{i_F}{i}\left(\frac{1-3\varkappa i}{i}\right) \approx -\frac{3\,i_F}{i} \approx 0,$$

wieder die Gleichung

$$U = U_0\,[1-\varkappa i],$$

d. h. die neue Gebirgsfläche mündet bei größeren Stromdichten in die bereits früher bekannte Fläche ein, wie wir es erwarten. Damit ist der Typus ihres Verlaufs bereits vollkommen festgelegt, und zwar so, wie in Fig. 7, Kurve II und III gezeichnet.

Zum Maximum gehört die Zündspannung U_Z und die Zündstromdichte i_Z. Unsere Formel (32) liefert:

$$\frac{\partial U}{\partial i} = U_0\left[-\varkappa + \frac{i_F}{i^2}\right], \tag{32'}$$

also

$$i_Z = \sqrt{\frac{i_F}{\varkappa}}. \tag{34}$$

Führen wir diesen Wert $i = i_Z$ aus (34) in die Ausgangsgleichung (32) ein, so ergibt sich unter Vernachlässigung von Gliedern, die von höherer Ordnung klein sind, für die Zündspannung U_Z der Ausdruck:

$$U_Z = U_0\left[1 - 2\sqrt{\varkappa}\sqrt{i_F}\right]. \tag{35}$$

[1]) Auf $i = i_F$, d. h. Strömung ohne jegliche Ionisierung, kann man (32) nicht spezialisieren, da die Gleichung für $i_F/i \ll 1$ abgeleitet ist.

Wir erhalten also bis jetzt als Ergebnis unserer Untersuchung:

1. Die Zündstromdichte bei einer Zündung mit Fremdelektronenquelle an der Kathode wächst beim Nahdurchschlag mit der Wurzel aus der Fremdstromdichte an.

2. Die Zündspannung sinkt im gleichen Gültigkeitsbereich mit der Wurzel aus der Fremdstromdichte ab.

Das eingangs vermutete Bild einer Schar von ineinandergeschalteten Spannungsflächen, die über der Entladungsebene (i-E_K-Ebene) ausgespannt sind, ist damit bestätigt. Für jedes E_K und i ist die Zündspannung und der Zündstrom bekannt. In erster Näherung darf in den praktischen Fällen, in denen die Schlagweite gegeben ist, jedenfalls nur bei schwacher Bestrahlung das unveränderte L-Gebirge herangezogen werden. So erhalten wir in der bekannten Weise mit Hilfe der beiden Gebirge eine vollständige Deutung der bekannten Stromspannungskennlinie in der Umgebung des Zündpunktes nunmehr auch in feineren Einzelheiten.

10. Der Weitdurchschlag. Wir diskutieren unsere Lösung für den Weitdurchschlag — Gleichung (18) mit (29) — und suchen zunächst den Verlauf der Spannungsflächen über der Entladungsebene für endliche Fremdstromdichten.

Hier können wir, da ein Weitdurchschlag γ sehr klein ist, B angenähert darstellen durch:

$$B = \ln\frac{1}{\gamma} - \ln\left(1 + \frac{\xi}{\gamma}\right), \tag{36}$$

und erhalten unter der einschränkenden Voraussetzung, daß für ξ bei der Zündung (ξ_Z) gilt:

$$\frac{\xi_Z}{\gamma} \ll 1, \tag{37}$$

und mit den Abkürzungen:

$$M = \frac{1}{2}\,\frac{6\pi\,(a-1)}{\frac{3}{2}\,k\,E_K^{3/2}\,\alpha_K}; \qquad N = \frac{1}{3}\cdot\frac{a^2}{2}\,\frac{(6\pi)^2}{\frac{9}{4}\,\alpha_K^2\,k^3\,E_K^3} \tag{38}$$

sowie unter Berücksichtigung der Ungleichung

$$\frac{\xi_Z/\gamma}{\ln 1/\gamma} \ll 1$$

die Lösung

$$U = U_0\left\{\left[1 + M\left(\ln\frac{1}{\gamma}\right)i + N\left(\ln\frac{1}{\gamma}\right)^2 i^2\right]\right.$$
$$\left. - \frac{\ln(1+\xi/\gamma)}{\ln 1/\gamma}\left[1 + 2M\left(\ln\frac{1}{\gamma}\right)i + 3N\left(\ln\frac{1}{\gamma}\right)^2 i^2\right]\right\}, \tag{39}$$

oder in Annäherung mit (37)

$$U = U_0 \left\{ \left[1 + M\left(\ln \frac{1}{\gamma}\right) i + N\left(\ln \frac{1}{\gamma}\right)^2 i^2 \right] - \frac{\xi}{\gamma \ln 1/\gamma} \left[1 + 2M\left(\ln \frac{1}{\gamma}\right) i + 3N\left(\ln \frac{1}{\gamma}\right)^2 i^2 \right]. \quad (40)$$

Für $\xi = 0$ führt die Lösung auf den altbekannten Verlauf zurück, wie es sein muß. Haben wir nur schwache Ionisation, so ist i praktisch gleich i_F, also $\xi \approx 1$. In diesem Fall ist die genauere Gleichung (39) zu benutzen. Die Glieder mit i und i^2 in den beiden Klammern kommen hier, da ihre Koeffizienten gegen 1 sehr kleine Zahlen sind, noch kaum in Betracht. Man erkennt, daß wegen der sehr kleinen Werte von γ, mit denen wir im Weitdurchschlagsgebiet rechnen müssen, von U_0 ein beträchtliches Stück abgezogen wird. Die neuen U-Flächen fangen also bei sehr kleinen U-Werten an (siehe Fig. 8).

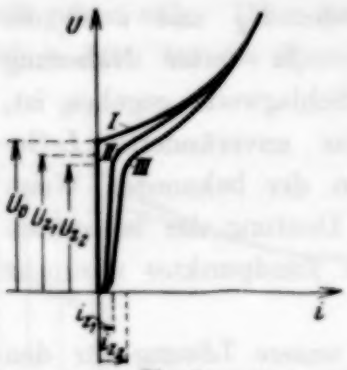


Fig. 8.

Mit wachsendem Strom wird ξ kleiner und damit rücken unsere U-Flächen asymptotisch an die Oberfläche des Spannungsgebirges für $i_F = 0$ heran (Fig. 8).

Für die Tangenten ergibt sich hier:

$$\frac{\partial U}{\partial i} = U_0 \left[M \ln \frac{1}{\gamma} - \frac{3N(\ln 1/\gamma)}{\gamma} i_F + \frac{i_F}{i^2 \gamma \ln 1/\gamma} + 2N\left(\ln \frac{1}{\gamma}\right)^2 i \right], \quad (41)$$

die zweite Ableitung ergibt:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial i^2} = 2 U_0 \left[N\left(\ln \frac{1}{\gamma}\right)^2 - \frac{i_F}{\gamma i^3 \ln 1/\gamma} \right]. \quad (42)$$

Wir erhalten somit einen Wendepunkt bei

$$i_w = \frac{\sqrt[3]{i_F}}{(\ln 1/\gamma)\sqrt[3]{\gamma N}}. \quad (43)$$

Der Verlauf der Kurven $U = f(i)$ für vorgegebenes festes E_K weicht also wesentlich von dem für den Nahdurchschlag und das Durchschlagsminimum gefundenen ab (Fig. 8).

Im Nahdurchschlagsgebiet weisen die für gegebene Kathodenfeldstärke E_K berechneten Schnitte mit den zu verschiedenen festen Fremdstromdichten i_F zugehörigen Spannungsflächen ein Maximum

(i_m, U_m) auf, das wir ohne weiteres mit der Zündung identifizieren können ($i_m = i_Z$, $U_m = U_Z$). Auf dieses Maximum folgt im Bereich größerer Stromdichten ein Wendepunkt (i_w, U_w). Auch im Bereich des Weitdurchschlags finden wir einen Wendepunkt, dessen Daten in (43) mit (40) angeschrieben sind. Man kann also auf jeder Spannungsfläche den geometrischen Ort aller Wendepunkte über den ganzen Bereich der Entladungen vom extremen Weitdurchschlag bis zum extremen Nahdurchschlag verfolgen. Auf jeder Spannungsfläche soll nun eine ähnliche zweite Linie festgelegt werden, von der verlangt wird, daß sie über den ganzen Bereich der Entladung hin die Zündpunkte repräsentiert. Da im Weitdurchschlag kein Zündmaximum auftritt, soll der Verlauf dieser Linie mit Hilfe der Krümmungseigenschaften unserer Schnittlinien aufgesucht werden. Zu diesem Zweck stellen wir zunächst im Nahdurchschlagsgebiet für den Bereich kleiner Stromdichten die Stelle maximaler Krümmung der Schnittlinien fest. Es ist die Krümmung K hier gegeben durch [vgl. Gleichung (32), (32′)]

$$K = \frac{-\frac{2\, i_F\, U_0}{i^3}}{\left[1 + U_0^2\left(-\varkappa + \frac{i_F}{i^3}\right)^2\right]^{3/2}}. \tag{44}$$

Im Nahdurchschlagsgebiet gilt mit abnehmender Schlagweite immer genauer

$$U_0^2\left(-\varkappa + \frac{i_F}{i^3}\right)^2 \ll 1, \tag{45}$$

und wir erhalten für die Stelle maximaler Krümmung angenähert:

$$i_{K_{max}} = \sqrt{\frac{i_F}{\varkappa}}, \tag{46}$$

d. h. es ist:

$$i_{K_{max}} \approx i_Z. \tag{47}$$

Die Stelle stärkster Krümmung stimmt im Nahdurchschlagsgebiet bei kleinen Fremdstromdichten angenähert mit dem Zündpunkt überein[1]). Macht man nun die bei dem stetigen und im Nah- und Weitdurchschlag gleichartigen Verlauf der L-Fläche naheliegende Annahme, daß dieser Satz auch für den Weitdurchschlag gilt, so ist damit der gesuchte Anhaltspunkt für die Daten der Zündung in diesem Gebiet gegeben. Wir erhalten

[1]) Genauer gilt $i_{K_{max}} \gtrless i_Z$.

dann beim Weitdurchschlag mit (40), (41) und (42) unter der hier erlaubten Beschränkung auf den Kurvenbereich vor dem Wendepunkt ($i < i_w$)

$$K = \frac{-2\,U_0\,i_F}{\gamma\,(\ln 1/\gamma)\,i^3} \Big/ \left[1 + U_0^2\left(M \ln\frac{1}{\gamma} + \frac{i_F}{i^2\gamma}\ln\frac{1}{\gamma}\right)^2\right]^{3/2}. \tag{48}$$

Unter Vernachlässigung kleinerer Glieder ergibt sich damit unter der hier gültigen und mit zunehmender Schlagweite immer genaueren Voraussetzung

$$U_0^2\left(M \ln\frac{1}{\gamma} + \frac{i_F}{i^2\gamma}\ln\frac{1}{\gamma}\right)^2 \gg 1$$

für die Zündstromdichte angenähert:

$$i_Z = \frac{\sqrt{i_F}}{(\ln 1/\gamma)\sqrt{\gamma M}}. \tag{49}$$

Wir kommen also zu dem Ergebnis, daß die Zündstromdichte im Weitdurchschlagsgebiet ganz analog den Verhältnissen beim Nahdurchschlag proportional der Wurzel und der Fremdstromdichte anwächst.

Setzen wir (49) in (40) ein, wieder unter Vernachlässigung der in i quadratischen Glieder, so erhalten wir den Verlauf der Zündspannung U_Z zu:

$$U_Z = U_0\left[1 - \frac{2M}{\gamma}\,i_F\right], \tag{50}$$

d. h. die Zündspannung sinkt in dem untersuchten Bereich zunächst jedenfalls proportional mit i_F ab. Gleichung (50) gilt jedoch wegen (47) und (47) nur für sehr kleine Fremdstromdichten, so daß der Verlauf der Absenkung der Zündspannung mit i_F durch (50) nur in seiner Nullpunktstangente als erfaßt gelten kann.

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG.)

Versuche mit künstlich erzeugten Positronen.

Von **E. Rupp** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 25 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Oktober 1934.)

A. Erzeugung der Positronen. Vorversuche. Die Protonenstrahlröhre. Nachweis der Positronen mit der Nebelkammer. Abhängigkeit der Positronenmenge von den Versuchsbedingungen. Geschwindigkeitsverteilung. *B. Eigenschaften der Positronen.* e/m der Positronen verglichen mit Elektronen. Ladungsbestimmung an Positronen. Vergebliche Versuche zur Beugung der Positronen. Absorption. Geschwindigkeitsverluste. Erregung einer Röntgenstrahlung. Sekundärstrahlung durch Positronen. Künstliche Radioaktivität. Vergebliche Versuche zur Elementumwandlung mit Positronen.

Bei seinen Versuchen zur Aufklärung der Höhenstrahlung entdeckte C. Anderson[1]) ein positiv geladenes Teilchen, das sich in vieler Hinsicht wie ein Elektron verhielt. Er nannte das Teilchen Positron. Die Ergebnisse von Anderson wurden von Blackett und Occhialini[2]) durch eindrucksvolle Aufnahmen von Positronenspuren bestätigt. Bald fand man auch, daß harte γ-Strahlen Positronen aus der Materie auszulösen vermögen. Zum Nachweis diente in all diesen Fällen die Wilsonsche Nebelkammer.

Die vorliegenden Untersuchungen, die im Spätjahr vorigen Jahres begonnen wurden[3]), beschäftigen sich mit der Entstehung und den Eigenschaften von Positronen, wobei die Positronen mit laboratoriumsmäßigen Mitteln erzeugt werden. Inzwischen haben auch andere Forscher, so besonders J. Thibaud[4]), ähnliche Versuche mitgeteilt. Ihre Ergebnisse stimmen in vieler Hinsicht mit unseren überein, obwohl verschiedenartige Methoden Anwendung fanden. Einzelheiten hierüber werden in den entsprechenden Abschnitten dieser Arbeit behandelt.

Unsere Versuche zerfallen in zwei Gruppen: A. Die Erzeugung der Positronen mit künstlichen Hilfsmitteln, und B. die Untersuchung der Eigenschaften der Positronen, wie e/m, Absorption, Geschwindigkeitsverluste, Auslösung von Röntgenstrahlen.

---

[1]) C. D. Anderson, Science **76**, 238, 1932. — [2]) P. M. Blackett u. G. Occhialini, Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 699, 1933. — [3]) Teilergebnisse wurden am 12. Februar 1934 in Göttingen und am 15. Juni 1934 in Berlin vorgetragen. — [4]) J. Thibaud, Phys. Rev. **45**, 781, 1934.

A. Erzeugung der Positronen.

1. Vorversuche. Die Verfahren, mit laboratoriumsmäßigen Hilfsmitteln Positronen zu erzeugen, schließen sich an bereits bekannte Herstellungsverfahren an.

Zunächst wurden Versuche unternommen, die harte γ-Strahlung des Be zur Positronenauslösung zu benutzen. Protonenstrahlen von etwa 300 kV wurden auf eine dünne Li-Schicht aufgeschossen, die sich im Innern eines halbkugelförmigen Fensters aus Be befand. In Li lösen die Protonen α-Strahlen aus und diese α-Strahlen wiederum erzeugen in Be harte γ-Strahlen (und Neutronen). Die γ-Strahlen schließlich trafen in einer Nebelkammer auf eine Cu- oder Pb-Scheibe auf. Hierbei werden Elektronen und Positronen erzeugt. Die Teilchen werden durch ein Magnetfeld in entgegengesetztem Drehsinn abgelenkt. Auf den Nebelspuraufnahmen wurden Trümmerspuren von Neutronen und Elektronenspuren erhalten, in einigen Fällen auch Positronenspuren. Doch schien das Verfahren nicht aussichtsreich und wurde bald verlassen.

2. Die Protonenstrahlröhre. Das zweite Verfahren stützt sich auf die Entdeckung von Joliot und Curie, daß α-Strahlen aus Al Positronen auslösen. Dieses Verfahren hat sich als brauchbar erwiesen in folgender Ausführungsform:

Schnelle Protonen werden auf Li aufgeschossen. Hier erregen sie α-Strahlen und diese α-Strahlen erzeugen in Al Positronen (und H-Strahlen).

Die erste Aufgabe war, eine Kanalstrahlröhre für hohe Stromstärken und für hohe Spannungen herzustellen (Fig. 1). Die Kanalstrahlen werden

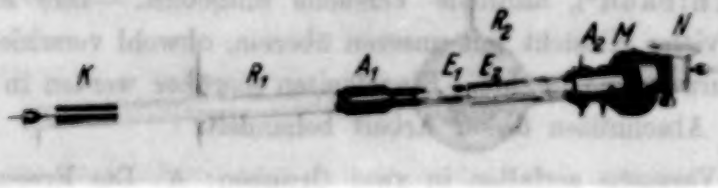


Fig. 1. Erste Versuchsröhre. R_1 Kanalstrahlröhre. R_2 Beschleunigungsröhre. M Abbildende Magnetspule. N Nebelkammer.

An Stelle der Nebelkammer werden in den anderen Untersuchungen Vakuumgefäße angeschlossen.

durch eine Gasentladung in Wasserstoff in der Entladungsröhre R_1 (aus Porzellan oder Hartglas) erzeugt. Die Spannung an R_1 beträgt 20 bis 40 kV zwischen der Hohlanode K aus Ni und A_1. R_1 kann durch eine

hochspannungsisolierte Pumpe evakuiert werden. Ebenso ist das Vorratsgefäß für Wasserstoff hochspannungsisoliert. Durch einen Kanal, der sich in dem ölgekühlten Metallkörper A_1 befindet, treten die Protonen in den Beschleunigungsraum R_2 (aus Glas) ein. Dieser Raum wird auf Hochvakuum gehalten. Die Hochspannung von 200 bis 500 kV liegt an den Elektroden E_1 und E_2, die auf etwa 3 mm einander gegenüberstehen. E_2 und damit der Metallkörper A_2 sind geerdet. A_2 ist wassergekühlt. Der Protonenstrom zwischen E_1 und E_2 beträgt 0,5 bis 3 mA. M ist eine abbildende Magnetspule, die in den späteren Versuchen verwendet wird. N ist die Nebelkammer. Sie ist über ein biegsames Metallrohr mit der Protonenstrahlröhre verbunden. An Stelle der Nebelkammer werden in späteren Versuchen Vakuumgefäße an A_2 angeschlossen.

Als trennende Wand zwischen R_2 und N befindet sich in A_2 ein halbkugelförmiges Al-Fenster von 4 mm Durchmesser. Auf die Innenseite des Fensters wird im Vakuum eine dünne Li-Schicht aufgedampft. Auf diese Schicht treffen die Protonen in einem breiten Bündel auf, wie in Fig. 5 schematisch dargestellt ist. Die Außenseite des Al-Fensters wird durch ein Cu-Netz gestützt, das gleichzeitig die Wärmeabfuhr vom Al-Fenster erleichtert. Zur besseren Kühlung sind ferner die überstehenden Ränder des Al-Fensters zwischen massive Cu-Backen eingeklemmt, die wassergekühlt sind. Trotzdem wurde das Al-Fenster sehr häufig durch den Protonenstrahl zerstört. Ist an die Protonenstrahlröhre ein Untersuchungsgefäß mit Atmosphärendruck angeschlossen, wie die Nebelkammer, so wird die Dicke des Al-Fensters zu 0,05 mm gewählt. Wird ein evakuiertes Untersuchungsgefäß verwendet, so kann eine viel dünnere Fensterfolie benutzt werden, die in manchen Fällen nicht einmal lochfrei zu sein braucht.

Die halbkugelige Form des Al-Fensters gewährleistet gegenüber einem ebenen Fenster eine bessere Ausnutzung der von der Li-Schicht nach allen Seiten wegfliegenden α-Teilchen.

3. Nachweis der Positronen mit der Nebelkammer. Nach verschiedenen Vorversuchen wurde eine Nebelkammer entwickelt, die der von Meitner und Philipp benutzten ähnlich ist. Der Kammerdurchmesser ist 8 cm, die Tiefe 4 cm. Die Kammer ist mit Luft gefüllt, sie wird durch eine Spiegelglasplatte luftdicht abgedeckt, wie in Fig. 1 zu sehen ist. Das Expansionsverhältnis ist etwa 1,3. Zur Beleuchtung der Kammer dienen drei Kinoaufnahmelampen. Da keine Stereokamera zur Verfügung stand, werden die Nebelspuren in einem photographischen Apparat $f:3{,}5$ aufgenommen. Die wahre Krümmung der Nebelspuren und ebenso ihre wahre Länge kann nur dann richtig gefunden werden, wenn die Bahnen in der zur Spiegelglas-

platte parallelen Bildebene liegen. Die Belichtungszeit ist $^1/_{50}$ Sekunde. Zur Trennung der Elektronen von den Positronen ist über und unter der

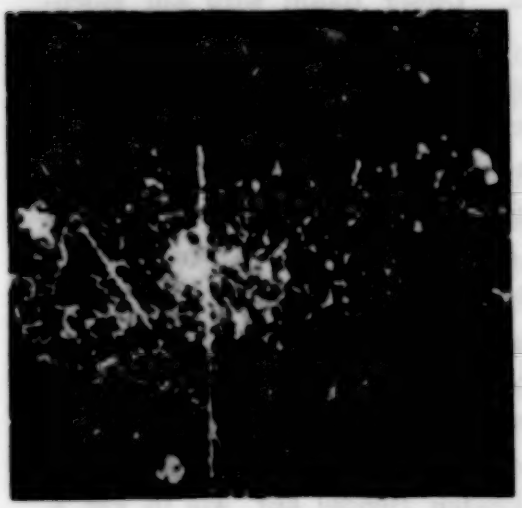


Fig. 2.

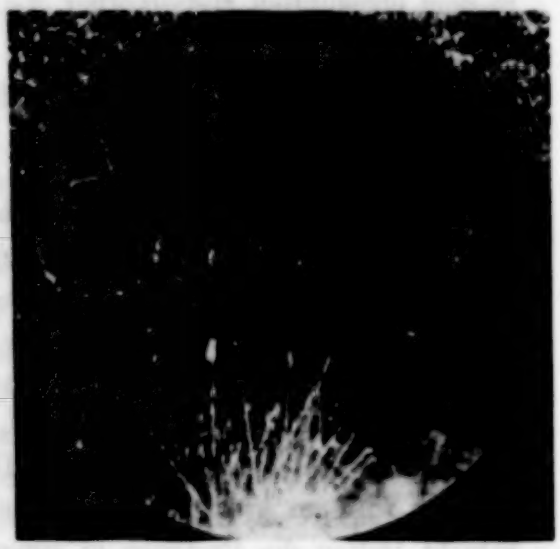


Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 2 bis 4.
Nebelspuraufnahmen der Positronen aus Al.

Fig. 2. H-Strahlen und Positronen. Primäre Protonen 400 kV.

Fig. 3. H-Strahlen und Positronen. Primäre Protonen 500 kV.

Fig. 4. Nur Positronen. Glimmerfolie 0,2 mm. 500 kV.

Ferner auf allen Aufnahmen Elektronenspuren.

Kammer eine Magnetspule angebracht. Das Magnetfeld verläuft senkrecht zur Bildebene der Fig. 2 bis 4. In der Kammermitte ist es 400 Gauß und nimmt nach außen etwas ab.

Die Nebelspuraufnahmen haben einen doppelten Zweck. Sie sollen a) eine erste Auskunft geben über die relative Positronenzahl unter verschiedenen Versuchsbedingungen, und b) aus den Bahnkrümmungen soll das Geschwindigkeitsspektrum der Positronen qualitativ ermittelt werden.

In den Fig. 2 bis 4 sind drei Nebelspuraufnahmen wiedergegeben. Die Strahlquelle, das Al-Fenster, befindet sich etwa 5 mm unterhalb der Mitte des unteren Bildrandes. Von dort gehen aus 1. H-Strahlen, kenntlich an den kräftigen geraden Bahnspuren, 2. Positronen, deren Bahnen entgegengesetzt dem Uhrzeigersinn gekrümmt sind, 3. Elektronen, die im Uhrzeigersinn gekrümmt sind[1]).

Die Fig. 2 ist mit einem Protonenstrom von 0,5 mA bei 400 kV gewonnen worden. Man erkennt deutlich zwei H-Strahlen, von denen der mittlere in der Kammer endet, während der linke bis zum Kammerrand fliegt. Mindestens neun Spuren gehören Positronen an, während drei Elektronenspuren von der Strahlquelle aus nach dem rechten Bildrand laufen.

Mit einem Protonenstrom von 3 mA und 500 kV wurde die Fig. 3 erhalten. Man sieht sehr viele H-Strahlen, deren Bahnen fast alle in der Kammer enden. Ebenso ist die Zahl der Positronen sehr groß. Bemerkenswert sind einige Elektronenbahnen, die viel stärker gekrümmt sind als die Positronenbahnen, so die nahe kreisförmige Bahn links im Bild. Durch eine Glimmerfolie von 0,2 mm Dicke lassen sich die H-Strahlen nahezu restlos absorbieren. Eine solche Aufnahme zeigt Fig. 4. Der Protonenstrom ist 3 mA, die Spannung 500 kV. Auf dem Original kann man etwa 50 Positronenspuren und 8 Elektronenspuren zählen.

4. Abhängigkeit der Positronenmenge von den Versuchsbedingungen.

a) Die aus dem Al-Fenster austretende Positronenmenge nimmt stark zu mit der Spannung des Protonenstrahls (bei gleicher Stromstärke). Bei 200 kV werden nur einzelne Positronen gefunden, während bei 500 kV sich bis zu 80 Positronenspuren auf einer Aufnahme feststellen lassen. Bei gleicher Spannung ist die Positronenmenge dem Protonenstrom proportional.

Die Menge der H-Strahlen ist von gleicher Größenordnung wie die Positronenmenge. Da aber nur etwa 30 Nebelspuraufnahmen mit H-Strahlen und Positronen gemacht wurden, dazu noch bei verschiedenen Versuchsbedingungen des Protonenstrahls, kann das Verhältnis beider Strahlenarten zueinander nicht genauer angegeben werden[2]).

Die Elektronenmenge dürfte um eine Größenordnung geringer sein als die Positronenmenge, wobei der Anteil an stark gekrümmten Bahnen recht erheblich ist.

---

[1]) Auf zwei Aufnahmen wurde je eine Trümmerspur von Neutronen gefunden. — [2]) L. Meitner (Naturwissensch. **22**, 388, 1934) gibt 300 bis 400 H-Teilchen auf 100 Positronen an.

b) Es wurden noch einige qualitative Versuche gemacht mit anderen Metallen an Stelle Al unter sonst gleichen Bedingungen. Wird ein Mg-Fenster verwendet, so nimmt die Positronenmenge stark ab gegenüber Al. Die Elektronenmenge hingegen ist deutlich größer als die Positronenmenge. Mit einem Be-Fenster wurden nur einzelne Positronen beobachtet, die möglicherweise von Al-Verunreinigungen herrühren. An Fenstern aus Cu, Ag und Au konnten keine Positronen gefunden werden, auch nicht bei 500 kV und 3 mA Protonenstrom. Die Aufnahmen zeigen aber Elektronenspuren, besonders solche mit starker Krümmung.

c) Schließlich wurde noch die Li-Schicht gegen eine B-Schicht ausgewechselt, dadurch, daß Borax auf das Al-Fenster niedergeschlagen wurde. Die Protonenstrahlen erzeugen jetzt α-Strahlen des Bors, und diese lösen in Al wieder Positronen aus. Obwohl bei 500 kV die Anzahl der α-Teilchen aus B größer ist als aus Li[1]), betrug die Positronenmenge nur etwa ein Zehntel. Nun ist die Reichweite der α-Strahlen aus B wesentlich geringer (bis zu 3,5 cm) als die der Li-α-Strahlung (8,5 cm). Die Positronenausbeute aus Al nimmt also sehr stark mit der Reichweite der auslösenden α-Strahlen zu[2]). So schien die Kombination Li-Al die günstigste Positronenquelle zu sein.

d) Im Laufe der weiteren Untersuchung, als bereits nicht mehr mit der Nebelkammer gearbeitet wurde, machten wir die Beobachtung, daß Al-Folien, die im Stickstoffstrom erhitzt worden waren und sich dabei mit einer dünnen Schicht Al-Nitrid überzogen hatten, noch wesentlich mehr Positronen aussandten als reines Al[3]). Die Positronenausbeute an Stickstoff scheint demnach größer zu sein als an Al unter sonst gleichen Bedingungen. Die mit Nitrid überzogenen Al-Folien sind jedoch nicht mehr vakuumdicht. Man kann sie nur dann verwenden, wenn das Untersuchungsgefäß ebenfalls hoch evakuiert ist. Wir haben diese Schichten in den später zu beschreibenden Versuchen sehr viel benutzt. Auf Grund der späteren Messungen mit dem Zählrohr und der Ionisationskammer schätzen wir die Ausbeute an Positronen zu den auftreffenden Protonen auf $1 : 10^{13}$ bis 10^{14}.

5. Geschwindigkeitsverteilung der Positronen. Da keine Stereokammer zur Verfügung stand, können aus den Bahnkrümmungen der Positronen im Magnetfeld nur qualitative Schlüsse auf die Geschwindigkeitsverteilung gezogen werden. Infolge der Projektion der Bahnen in die Bildebene werden die etwaigen Maxima der Geschwindigkeitsverteilung verflacht. In der

[1]) M. Oliphant u. Lord Rutherford, Proc. Roy. Soc. London (A) **141**, 259, 1933. — [2]) Dasselbe Ergebnis finden auch C. D. Ellis u. M. J. Henderson, Nature **133**, 530, 1934. — [3]) Auch reines Al enthält stets Stickstoff eingelagert, der bei der starken Erhitzung des Al durch den Protonenstrahl austritt.

Tabelle 1 sind die Positronenzahlen N eingetragen, die in dem angegebenen Geschwindigkeitsbereich durch einfache Ausmessung der Nebelkammeraufnahmen gefunden wurden. Die erhaltenen Werte zeigen ein Maximum der Positronengeschwindigkeiten zwischen 800 und 1000 kV.

Tabelle 1.

Relative Geschwindigkeitsverteilung der Positronen aus Al 0,05 mm.

kV	100–300	300–500	500–700	700–900	900–1100
N	16	28	32	41	38
kV	1100–1300	1300–1500	1500–1700	1700–1900	1900–2100
N	29	26	28	16	13

Mit der weiter unten in Abschnitt 6 beschriebenen magnetischen Abbildungsmethode, die von den Fehlern der hier benutzten frei ist, wurde dann der Verlauf der Positronenenergieverteilungskurve an einem Al-Fenster von 0,01 mm Dicke genauer festgelegt. Es ergab sich ein deutliches Maximum bei 800 kV und ein schwaches, undeutliches bei 1400 kV. Die Höchstgrenze der Positronenenergie wird bei etwa 2500 kV erreicht. Die Lage des Hauptmaximums fällt zusammen mit dem von L. Meitner (l. c.) gefundenen, obgleich die Positronen in unseren Versuchen durch α-Strahlen von 8,5 cm Reichweite, in denen von Meitner durch α-Strahlen von 4 cm erzeugt wurden. Die Energieverteilung der Positronen aus Al ist demnach weitgehend unabhängig von der Energie der auslösenden α-Strahlen.

Untersucht man die Geschwindigkeitsverteilung der an der Al-Al N-Schicht ausgelösten Positronen, so findet man eine deutliche Zunahme des langsameren Anteils zwischen 200 und 600 kV. Das Häufigkeitsmaximum der Positronen aus Stickstoff scheint danach bei etwa 500 kV zu liegen.

Das Geschwindigkeitsspektrum der bei den Versuchen auftretenden Elektronen ist kontinuierlich. Ihre Menge sinkt zuerst rasch und dann langsamer mit wachsender Geschwindigkeit. Elektronen unter 100 kV sind sehr zahlreich vertreten.

Es ist kaum anzunehmen, daß diese Elektronen unmittelbar durch die Li α-Strahlen aus Al- bzw. aus Stickstoffkernen ausgelöst werden. Wahrscheinlich sind sie sekundären Ursprungs, seien es Sekundärstrahlen durch α- und Protonenstrahlen, seien es lichtelektrische und Compton-Elektronen durch Röntgen- und γ-Strahlen, die ihrerseits bei den durch den primären Protonenstrahl ausgelösten Kernprozessen entstehen.

B. Eigenschaften der Positronen.

Die bisher beschriebenen Versuche wurden in erster Linie zu dem Zweck unternommen, eine reiche Quelle für Positronen zu finden. Nachdem dieses Ziel durch die Kombination Li-Al- bzw. Li-AlN-Schicht vorläufig erreicht war, konnte dazu übergegangen werden, die Eigenschaften der Positronen und ihre Wechselwirkung mit Materie eingehend zu studieren.

6. Das Verhältnis von Ladung zur Masse der Positronen. Eine e/m-Bestimmung für Positronen ist bereits von Thibaud (l. c.) nach einer anderen Methode, nach der Zykloidenmethode, mitgeteilt worden. Er findet als Ergebnis einer Relativbestimmung, daß „das Verhältnis Ladung zur Masse für Positronen nicht mehr als 15% von dem für Elektronen abweichen kann."

Um eine relative e/m-Bestimmung für Positronen gegenüber Elektronen durchzuführen, haben wir eine andere Methode benutzt, die durch die Versuchsanordnung der Fig. 5 dargestellt wird. An Stelle der Nebelkammer wird an A_2 (Fig. 1) eine Glasröhre angekittet, die auf Hochvakuum evakuiert wird. Die von dem Al-Fenster nach allen Seiten wegfliegenden Positronen und Elektronen werden durch die abbildende Magnetspule M fokussiert. So fliegen Positronen eines bestimmten Geschwindigkeitsbereiches durch die Blende B und werden auf der photographischen Platte P abgebildet. Positronen außerhalb dieses Geschwindigkeitsbereiches mit größerer oder kleinerer Energie werden durch die Blende weitgehend abgefangen. Dasselbe gilt für die Elektronen, wobei zunächst noch nicht gesagt ist, ob die Geschwindigkeitsbereiche für Positronen und Elektronen dieselben sind.

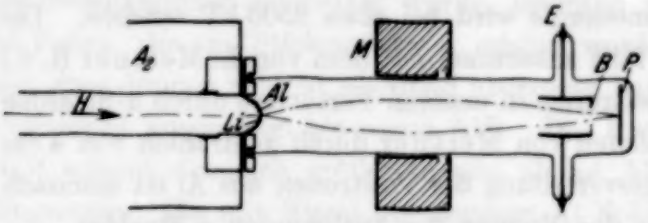


Fig. 5. Versuchsröhre zur e/m-Bestimmung und Trennung der Positronen von den Elektronen (nicht maßstäblich, die Dicke zu groß gegenüber der Länge).

Nun wird an die Elektroden des Kondensators E eine elektrische Spannung angelegt. Die Positronen werden dadurch nach einer Seite abgelenkt, die Elektronen nach der anderen. Der ursprüngliche Fleck auf der photographischen Platte spaltet also in zwei Flecke auf. Da das Magnetfeld und das elektrische Feld zueinander senkrecht stehen, ist die Ablenkung der Flecke ein unmittelbares Maß für e/m und für die Strahlgeschwindigkeit. Bei gleicher Ablenkung für Positronen wie für Elektronen hat e/m denselben Wert und die Geschwindigkeitsbereiche sind für beide Teilchen dieselben.

Bei der technischen Ausführung des Versuches wurde eine Glasröhre von 20 cm Länge und 4 cm Durchmesser an A_2 angeschlossen. Die Magnetspule M ist nach Art der in der Elektronenoptik üblichen gebaut. Sie besitzt einen engen Luftspalt und ist für größere Stromstärken geeignet. Die Entfernung Al-Fenster—Magnetspule ist etwa 10 cm, von dort bis zur photographischen Platte sind es 8 cm. Die Blende B ist ein rundes Loch von 3 mm Durchmesser in einer Glimmerscheibe, die an die Elektroden E angekittet ist.

Die Belichtungszeiten der Aufnahmen betrugen 1 bis 3 Stunden. Als photographische Filme wurden hier und bei allen späteren Aufnahmen Röntgenzahnfilme verwendet. Drei Beispiele der mit der Versuchsanordnung erhaltenen Aufnahmen zeigen die Fig. 6 bis 8.

Ohne elektrisches Feld, nur mit magnetischem Feld erscheint auf dem Film ein gleichmäßiger Schwärzungsfleck von Positronen und Elektronen (Fig. 6) Wird zuerst ohne elektrisches Feld belichtet und wird dann eine

Fig. 6. Fig. 7. Fig. 8.

Fig. 6 bis 8. Aufnahmen zur e/m-Bestimmung mit Positronen (800 kV), (nat. Größe).

Fig. 6. Ursprünglicher Fleck von Positronen und Elektronen.

Fig. 7. Ursprünglicher Fleck 0, abgelenkter Fleck unten Positronen, abgelenkter Fleck oben Elektronen. Ablenkende Spannung 6000 V.

Fig. 8. Abgelenkte Positronen und Elektronen. Spannung an E 4500 V.

Spannung von 6000 Volt an den Kondensator angelegt, so erhält man die Fig. 7. Der ursprüngliche Fleck hat sich in zwei Flecke aufgespaltet. Der schwache obere Fleck auf dem Bild rührt von Elektronen her, der stärkere untere Fleck von Positronen[1]). Eine erste Betrachtung lehrt, daß die Ablenkung für Positronen nahe dieselbe ist wie für Elektronen. Die Photometrierkurve einer solchen Aufnahme zeigt die Fig. 9.

Polen wir die Spannung an E um, so werden die Ablenkungen vertauscht und wir erhalten jetzt Bilder, die oben den starken Positronenfleck und unten den schwächeren Elektronenfleck tragen.

[1]) Stärke und Ausdehnung des ursprünglichen Flecks gegenüber den abgelenkten hängt natürlich vom Verhältnis der beiden Belichtungszeiten und von den Schwankungen des primären Protonenstromes ab.

Machen wir Aufnahmen mit von vornherein angeschaltetem elektrischen und magnetischen Feld, so erhalten wir natürlich nur zwei Flecke, so oben auf der Fig. 8 wieder die Elektronen und unten die Positronen. Bei der Aufnahme der Fig. 8 war die Spannung an E 4500 Volt. Dementsprechend sind die Abstände der abgelenkten Flecke kleiner als in Fig 7. Ähnliche Aufnahmen mit Spannungen von 4000 bis 6500 Volt bei konstantem magnetischen Feld M ergaben, daß die Abstände der Flecke in erster Annäherung proportional der Spannung an E sind.

Aus der Abstandsänderung der Flecke bei zwei verschiedenen Spannungen kann die Geschwindigkeit der Positronen (bzw. Elektronen) berechnet werden. So gehören die in den Fig. 6 bis 8 photographierten Positronen (Elektronen) einem Geschwindigkeitsbereich um 800 ± 50 kV an.

Die Ausmessungen der Aufnahmen nach Art der Fig. 7 zu einer genauen e/m-Bestimmung sind in den Tabellen 2a und b zusammengestellt. Hierin bedeuten: N die Nummer der Aufnahme, a_1 Abstand von der Mitte des ursprünglichen Flecks bis zur Mitte des Positronenflecks. a_2 Abstand von der Mitte des ursprünglichen Flecks bis Mitte Elektronenfleck. a_1 und a_2 beziehen sich also auf die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen. b_1 und b_2 sind die entsprechenden Abstände von der Mitte des ursprünglichen Flecks bis zum Innenrand der abgelenkten Flecke. Ihnen entsprechen die Höchstgeschwindigkeiten der Teilchen.

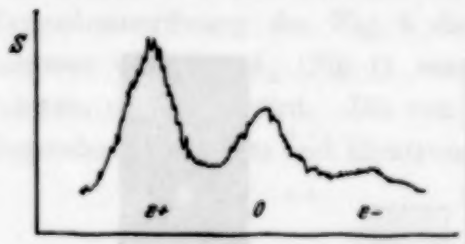


Fig. 9. Photometrierkurve einer Aufnahme nach Art der Fig. 7. Links Positronen.

Das Verhältnis von a_1/a_2 bzw. b_1/b_2 ist proportional zu $(e/m)_p/(e/m)_e$. $(e/m)_p$ gilt für Positronen, $(e/m)_e$ für Elektronen. Setzen wir $(e/m)_e = 1{,}00$, so erhalten wir für $(e/m)_p$ aus Tabelle 2a und aus a_1/a_2 den Wert 0,95, aus b_1/b_2 0,95, aus Tabelle 2b und aus a_1/a_2 den Wert 0,96, aus b_1/b_2 0,94. Der Mittelwert aus allen Messungen ist

$$(e/m)_p = 0{,}95\,(e/m)_e$$

gültig für Positronen von 800 kV. Der gesamte Fehler dieser Messungen wird auf $\pm 5\%$ geschätzt.

Findet man für Positronen einen so wenig abweichenden Wert gegenüber Elektronen, so wird man zu der Annahme neigen, daß e/m für Positronen und Elektronen tatsächlich dasselbe ist, und daß die verbliebene Abweichung z. B. einmal in geometrischen Fehlern der Versuchsanordnung

begründet ist, zum andern auch auf einer Verschiedenheit der ausgeblendeten Bereiche in der Geschwindigkeitsverteilung beruht.

Tabelle 2a. Ablenkung der Positronen und Elektronen in mm. Geschwindigkeitsbereich um 800 kV. Spannung an E 6000 Volt. Elektronen nach oben abgelenkt (Fig. 7).

N	8	10	11	14	15
a_1	4,5	4,6	4,4	4,5	4,6
a_2	4,8	4,8	4,7	4,8	4,8
b_1	3,8	3,9	3,8	3,9	3,9
b_2	4,1	4,1	4,0	4,1	4,0

Tabelle 2b.

Aufnahmen wie oben, jedoch Elektronen nach unten abgelenkt.

N	16	18	19	20	21
a_1	4,6	4,6	4,5	4,7	4,7
a_2	4,7	4,8	4,7	4,9	4,8
b_1	3,7	3,8	3,8	3,7	3,9
b_2	4,0	4,1	4,1	4,0	4,0

Die wichtigste geometrische Bedingung der Versuchsanordnung ist folgende: Zieht man eine Gerade von der Mitte des Al-Fensters durch die Mitte der Blende B, so muß diese Gerade mit der Achse des Magnetfeldes und mit der Mittellinie des Kondensators E zusammenfallen. Die Fehler, die durch Abweichungen von dieser Bedingung entstehen, können jedoch eliminiert werden durch Umpolen der Spannung an E. Bei unseren Versuchen wird auch bei vertauschter Polung (Tabelle 2b) derselbe Wert gefunden. Merkliche Fehler geometrischen Ursprungs liegen demnach nicht vor.

Fig. 10. Beschießung eines Ag-Fensters an Stelle des Al-Fensters: Unterer Fleck fehlt: Keine Positronen, nur Elektronen.

Die Geschwindigkeitsverteilung im abgelenkten Fleck könnte für Positronen und für Elektronen etwas verschieden sein, was sich darin zeigt, daß die Schwärzungsmaxima unsymmetrisch sind. Auf diese Weise könnten verschieden große Ablenkungen vorgetäuscht werden. Nun weist die Photometerkurve der Fig. 9 in der Tat eine gewisse Unsymmetrie für die Elektronen auf. Es ist möglich, daß der gefundene kleinere e/m-Wert für Positronen damit zusammenhängt.

Unsere Methode hat zur Voraussetzung, daß die Massenzunahme des Positrons mit der Strahlgeschwindigkeit nach demselben Gesetz erfolgt wie für das Elektron.

Die e/m-Bestimmung für Positronen findet eine Ergänzung durch folgenden Versuch: Früher war festgestellt worden, daß keine Positronen, sondern nur Elektronen ausgelöst werden, wenn man die Al-Folie durch eine Ag-Folie ersetzt. Demnach ist nur *ein* Ablenkungsfleck, eben nur der Elektronenfleck, zu erwarten, wenn man die hier beschriebenen Versuche mit Ag ausführt. In der Tat erhält man nur einen Ablenkungsfleck nach der Seite der Elektronen, wie die Fig. 10 zeigt.

7. *Ladungsbestimmung an Positronen.* Durch die Nebelspuraufnahmen und durch die e/m-Bestimmung ist kein Zweifel an dem positiven Vorzeichen der Positronenladung mehr möglich. Trotzdem haben wir eine Reihe recht schwieriger Versuche unternommen, um nachzuweisen, daß Positronen einen Faraday-Käfig positiv aufladen. Es kann sich dabei natürlich nur um eine relative Mengenmessung handeln[1]). So ist nicht bekannt, ob die sehr zahlreichen Positronen, die Röntgenstrahlen im Material des Käfigs auslösen, einen Beitrag zur Aufladung geben. Ebenso ist die sekundäre Elektronenstrahlung der Positronen zahlenmäßig unbekannt (siehe hierüber Abschnitt 12).

Zur Ladungsbestimmung wird der rechte Teil des Versuchsgefäßes (Fig. 5) in der Weise umgeändert, wie es die Fig. 11 zeigt. Die Blende B wird weggenommen. An Stelle der photographischen Platte wird am Ort des abgelenkten Fleckes eine Blende b angebracht. Bei angeschaltetem magnetischen und elektrischen Feld fliegen die Positronen durch diese Blende und durch das Netz N in den Auffängerkäfig K. Je nach der Stärke sowohl des magnetischen wie des elektrischen Feldes kann man verschiedene Strahlgeschwindigkeiten durch b aussondern. Will man Vergleichsmessungen zwischen Positronen und Elektronen ausführen, so braucht man nur das elektrische Feld an E umzupolen und man erhält statt Positronen Elektronen des gleichen Geschwindigkeitsbereiches.

Bei der technischen Ausführung hatte die Blende b einen Durchmesser von 3 mm in einer Messingwand von 2 mm Stärke. Der Käfig besteht aus einem hinten geschlossenen Rohr von 4 mm Innendurchmesser und 1 mm Wandstärke. Er war in einem Teil der Versuche aus Al, im anderen Teil aus Au. Die Länge des Käfigs betrug einmal 12 mm, das andere Mal 50 mm. Die Wand der Blende b, das Netz N und das Metallgefäß G sind geerdet. G ist hoch evakuiert.

[1]) Eine Absolutmessung läßt sich am besten mit einem Geiger-Müller-Zählrohr durchführen. Will man Positronenmengen mit Elektronenmengen vergleichen, so muß noch die etwas verschiedene Absorption der Teilchen im Zählrohr berücksichtigt werden (vgl. Abschnitt 9).

Der Nachweis der Ladung erfolgt durch Messung des verstärkten Positronenstromes. Hierbei wird die Verstärkerröhre FD 54 mit hochisoliertem Gitter benutzt. Die Schaltung und die Ausführung der Versuche ist ganz ähnlich, wie von L. Hafstad[1]) beschrieben, jedoch werden die Galvanometerausschläge nicht automatisch registriert, sondern subjektiv auf einer Skale abgelesen. Bei allen Versuchen werden die Positronen an einer Al-Nitridschicht ausgelöst.

Ein Beispiel der erhaltenen Meßkurven gibt die Fig. 12. Die Ausschläge eines Galvanometers von Hartmann & Braun (Empfindlichkeit $5 \cdot 10^{-11}$ A/mm) werden als Funktion der Zeit abgelesen. Ein

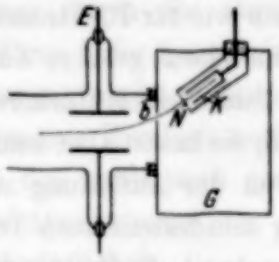


Fig. 11. Versuchsanordnung zur Ladungsbestimmung.

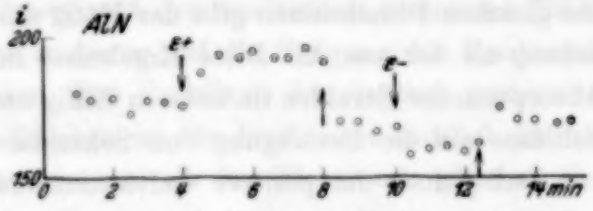


Fig. 12. Ladungsstrom i eines Faradaykäfigs für Positronen und Elektronen.

Pfeil nach unten an der Kurve zeigt an, wann das elektrische Feld an E angeschaltet worden ist, so daß die Positronen (Elektronen) durch die Blende b in den Käfig gelangen können. Die Pfeilrichtung nach oben bedeutet Ausschalten des elektrischen Feldes. Der primäre Protonenstrom trifft dauernd auf die Schicht Li-AlN auf. Das Magnetfeld ist dauernd eingeschaltet. Der Geschwindigkeitsbereich der Positronen (Elektronen) ist um 800 kV. Als Käfig dient ein Rohr aus Au von 50 mm Länge. Ohne elektrisches Feld zeigt der Galvanometerausschlag einen geringen unregelmäßigen Gang. Nach 4 Minuten wird das elektrische Feld angelegt, so daß Positronen in den Auffänger gelangen können. Man erkennt dann einen deutlichen Anstieg des Ausschlags von 170 auf etwa 200 Skt., wie er einer positiven Aufladung des Käfigs entspricht. Nach 8 Minuten wird das elektrische Feld ausgeschaltet. Der Ausschlag geht zurück. Inzwischen wird das elektrische Feld umgepolt und nach 10 Minuten wieder angelegt, so daß jetzt Elektronen des gleichen Geschwindigkeitsbereiches in den Auffänger fliegen. Der Galvanometerausschlag geht jetzt nach der anderen Seite, er sinkt von 170 auf etwa 160 Skt. Nach

[1]) L. R. Hafstad, Phys. Rev. **44**, 201, 1933.

12 Minuten wird das elektrische Feld wieder ausgeschaltet. Der Ausschlag geht wieder gegen 170 Skt. zurück[1]).

Damit ist qualitativ nachgewiesen, daß Positronen von 800 kV einen Faraday-Käfig positiv aufladen, während Elektronen derselben Energie eine negative Aufladung geben. Ein Nachweis der positiven Ladung der Positronen ist aber damit noch nicht einwandfrei gelungen. Es wäre möglich, daß Positronen in viel stärkerem Maße Sekundärelektronen auslösen als Elektronen gleicher Geschwindigkeit es tun, und daß dadurch eine Aufladung mit umgekehrtem Vorzeichen entsteht.

Um das zu untersuchen, wurden, wie oben bereits erwähnt, verschiedene Käfige benutzt. Der längere Käfig von 50 mm gibt eine etwas größere Aufladung als der Käfig von 12 mm, sowohl für Positronen wie für Elektronen. Bei gleichen Dimensionen gibt der Käfig aus Gold eine etwas größere Aufladung als der aus Al. Diese Ergebnisse liegen im Sinne einer stärkeren Absorption der Strahlen im tieferen Käfig und in Gold, sie lassen aber keine Schlüsse auf die Beteiligung von Sekundärstrahlen an der Aufladung zu.

Daß jedoch der positive Galvanometerausschlag mindestens zum Teil auf einer unmittelbaren Aufladung des Faraday-Käfigs durch die Positronen beruht, zeigen die späteren Versuche über Sekundärstrahlen der Positronen (Abschnitt 12).

8. Vergebliche Versuche zur Beugung der Positronen. Gemäß der Gleichung $\lambda = h/mv$ könnte man aus Beugungsaufnahmen eine Bestimmung der Positronenmasse durchführen, wenn man dieselbe dünne Metallfolie einmal mit Positronen und dann mit Elektronen gleicher Geschwindigkeit durchstrahlt.

Zur Durchführung des Versuchs wurde auf die Blende b der Fig. 11 eine zweite Blende von 0,3 mm Durchmesser und 1 mm Tiefe aufgesetzt. Auf diese Blende wurde eine dünne Folie aus Au oder Al angepreßt. In einer Entfernung von 12 cm befand sich ein photographischer Film zur Aufnahme der Beugungsringe. Wurden Elektronen von 800 kV durch die Folie geschossen, so wurden drei verhältnismäßig breite Beugungsringe erhalten, die den Indizes $\sqrt{3}$ $\sqrt{4}$, $\sqrt{8}$ und $\sqrt{11}$ entsprechen. Die Ringe sind für Au-Folien intensiver als für Al-Folien in Übereinstimmung mit den bekannten Beugungsbildern schneller Elektronen. Wurden jedoch Positronen durch die Folien hindurchgeschossen, so trat eine kontinuierliche

[1]) Leider gelang es nicht, während dieser Messungen den primären Protonenstrom konstant zu halten. Man darf daher nicht etwa schließen, daß der Positronenstrom dreimal größer als der Elektronenstrom war, ganz abgesehen von der verschiedenen Sekundärstrahlung.

Schwärzung auf ohne irgendeine Andeutung von Beugungsringen. Auch die Photometerkurven zeigen lediglich einen kontinuierlichen Schwärzungsabfall. Reduziert man die Schwärzungskurven für Elektronen und Positronen auf gleiche Teilchenmengen derart, daß man die Kurvenflächen einander gleich wählt (Fig. 13), so ersieht man, daß die kontinuierliche Schwärzung mit wachsendem Streuwinkel für Positronen langsamer abfällt als für Elektronen. Es ist möglich, daß die Beugungsringe in diesem breiten Untergrund verschwinden. Hätte die Ringintensität 5% des Untergrundes betragen, so müßten die Ringe noch merklich hervortreten, auch wenn sie sehr verwaschen sind[1]).

In Analogie zur Elektronenstreuung, wo bekanntlich die Beugungsringe durch die elastisch gestreuten Elektronen hervorgerufen werden, während der kontinuierliche Untergrund den unelastisch gestreuten Elektronen zugehört, kann man das in bezug auf die Beugung der Positronen negative Ergebnis auch so deuten: Das Verhältnis der elastisch gestreuten zu den unelastisch gestreuten Teilchen ist für Positronen deutlich kleiner (schätzungsweise um eine Zehnerpotenz) als für Elektronen gleicher Geschwindigkeit.

9. Absorption der Positronen. Über die Absorption der Positronen liegen bisher von Thibaud[2]) Messungen des Massenabsorptionskoeffizienten α/ϱ vor. Er fand für sehr viele Elemente von Kohlenstoff bis Blei mit nicht monochromatischen Positronen aus Radiothor Werte für α/ϱ zwischen 8 und 10. Die Abweichungen dieser Werte für verschiedene Elemente hängen zum Teil mit einem periodischen Gang von α/ϱ mit der Ordnungszahl Z zusammen. Der Massenabsorptionskoeffizient für Elektronen aus derselben radioaktiven Quelle wird von Thibaud zu 13,7 angegeben. Die Positronenmenge wird photographisch gemessen, nachdem Thibaud[3]) nachgewiesen hatte, daß das Schwärzungsgesetz für Positronen dasselbe ist wie für Elektronen: Die Schwärzung S ist proportional zur auftreffenden Positronenmenge.

Auch bei unseren Versuchen wurden die Positronen (Elektronen) photographisch registriert. Wir übernehmen das Ergebnis von Thibaud

[1]) Mit einer intensiveren Positronenquelle, wobei man engere Blenden und besser monochromatisierte Positronen verwenden kann, ließe sich die Frage nach der Beugung der Positronen entscheiden. — Bei Positronen kann ein Teil des Schwärzungsuntergrundes auch durch die starke Röntgenstrahlung entstehen, die im photographischen Film ausgelöst und dort zu einem gewissen Betrag absorbiert wird. — [2]) A. a. O. Seine Positronen und Elektronen gehören zu verschiedenen, sehr breiten Geschwindigkeitsbändern. Vgl. auch L. Bewilogua u. K. Dixit, Phys. ZS. **35**, 699, 1934. — [3]) J. Thibaud u. E. Dupré la Tour, C. R. **198**, 805, 1934.

und setzen für die von uns benutzten Filme die photometrisch gemessene Schwärzung nach Abzug der Untergrundschwärzung der Positronenmenge proportional. Um Schwankungen des primären Protonenstromes zu eliminieren, wurde die folgende Versuchsanordnung gewählt (Fig. 14): Durch das elektrische Feld E umgebogen, gelangen die Positronen (Elektronen) durch die Blende b (3 mm Durchmesser). Die Intensität der Positronen unmittelbar hinter der Blende b ist auf einer Kreisfläche von etwa 2,5 mm Durchmesser sehr gut konstant. In diese Fläche werden die zu untersuchenden Metallfolien F hineingestellt. Damit Folien verschiedener Dicke gleichzeitig von den Positronenstrahlen getroffen werden, werden Folienstreifen von etwa 0,3 mm Breite auf ein dünnes Zellophanblatt aufgelegt. Hinter dem Zellophanblatt in $^1/_2$ mm Abstand[1]) wird ein photographischer Film P angebracht. Auf dem Film erhält man je nach der Absorption der Metallfolien verschiedene Schwärzungen, die photometrisch gemessen werden.

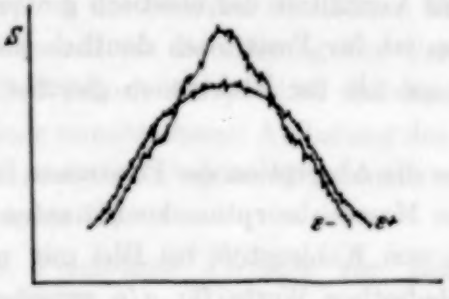


Fig. 13. Beugung der Elektronen an Gold, während die Positronen lediglich gleichförmig gestreut werden (800 kV). Die Kurven sind auf gleiche Teilchenmengen reduziert.

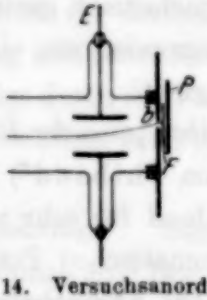


Fig. 14. Versuchsanordnung zur Absorptionsmessung.

Schwankungen des primären Protonenstromes bedingen proportionale Schwankungen des Positronenstromes auf der ganzen Kreisfläche, so daß dadurch keine Fehler in den Absorptionsmessungen entstehen können. Schließlich muß noch beachtet werden, daß die Positronen in der Blende b eine Geschwindigkeitsverteilung haben. Die schnellsten Positronen befinden sich am unteren (Fig. 14) Rand der Blende, die langsamsten am oberen Rand. Ordnet man die Folienstreifen so an, daß ihre Längsseiten parallel zur Blendenwand von oben nach unten liegen, dann werden alle Streifen von Positronen des ganzen Geschwindigkeitsspektrums gleichmäßig durchsetzt. Die Zellophanunterlage hat natürlich für alle Metallstreifen dieselbe Dicke. Sie stört daher die Bestimmung der Absorptionskoeffizienten nicht.

[1]) Durch diese Anordnung werden Störungen der Messung durch Sekundärelektronen vermieden.

Daß die Absorption nach einem Exponentialgesetz erfolgt[1]), zeigt die Fig. 15 für Au-Folien. Die Positronen- (Elektronen-) Geschwindigkeit ist 800 kV. Fehler, die dadurch entstehen könnten, daß der eine Streifen dem andern Streustrahlung zusendet, werden vermieden, wenn man auf die Mitte der Schwärzung jedes Streifens einstellt.

Mit dieser Anordnung wurde der Massenabsorptionskoeffizient α/ϱ bestimmt, der also wahre Absorption und Streuabsorption umfaßt. Vier Streifen verschiedener Dicke D desselben Metalls werden gleichzeitig von Positronen (Elektronen) durchstrahlt. Dann wird aus den Schwärzungen S der Absorptionskoeffizient α berechnet nach der Gleichung $\ln \frac{S_1}{S_2} = \alpha (D_2 - D_1)$.

In derselben Weise wurde noch die Absorption in Al und Cu gemessen und α in cm^{-1} bestimmt. Die Massenabsorptionskoeffizienten α/S in cm^2/g sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. Massenabsorptionskoeffizienten α/ϱ für 800 kV.

α/ϱ	Al	Cu	Au
Positronen . . .	4,8	5,4	6,0
Elektronen . . .	5,5	6,8	8,2

Die Fehler der Schwärzungsmessungen werden auf $\pm 5\%$ geschätzt, die Fehler in α/ϱ dürften $\pm 10\%$ betragen.

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man: 1. Unter Berücksichtigung der recht abweichenden Dichten von Al, Cu und Au ist die Absorption der Positronen in erster Annäherung massenproportional. Die Abweichungen der einzelnen Metalle voneinander dürften jedoch reell sein[2]). 2. Die Absorptionskoeffizienten der Positronen sind bis 30% kleiner als die der Elektronen. Diese Abweichungen liegen außerhalb der Versuchsfehler. Wahrscheinlich sind die Elementarvorgänge der Absorption für beide Teilchen verschieden.

Daß die Absorption der Positronen massenproportional ist, wurde noch durch den folgenden Versuch qualitativ geprüft: Ein Cu-Streifen von 0,2 mm Dicke und ein Au-Streifen von 0,1 mm Dicke werden gleichzeitig von Positronen von 800 kV durchstrahlt. Die Schwärzung des photographischen Films hinter beiden Streifen ist nahe gleich stark, wie bei Massenproportionalität zu erwarten ist, da die Dichten von Au zu Cu sich annähernd wie 2:1 verhalten.

[1]) Abgesehen vom ersten Abfall. — [2]) Vgl. hierzu die Absorptionskurven von M. Crowther [Proc. Roy. Soc. London (A) **80**, 186, 1908]. Lenard gibt in Q. ü. K. für Al $\sim$ 5 an.

Die α/ϱ-Werte für Positronen wie für Elektronen sind kleiner als die von Thibaud gefundenen. Das liegt sowohl an den verschiedenen Methoden, wie auch an den verschiedenen Geschwindigkeitsbereichen. Bei der Thibaudschen Zykloidenmethode treten die Teilchen unter einem kleinen Winkel in die Metallfolien ein, während sie hier praktisch senkrecht auf das Metall auftreffen.

10. Geschwindigkeitsverluste der Positronen. Die Geschwindigkeitsverluste der Positronen beim Durchgang durch Materie sind bisher durch Nebelspuraufnahmen der Höhenstrahlung festgestellt worden[1]).

Unsere ersten Versuche zu dieser Frage wurden ebenfalls mit der Nebelkammermethode durchgeführt. Die Positronen und Elektronen durchflogen

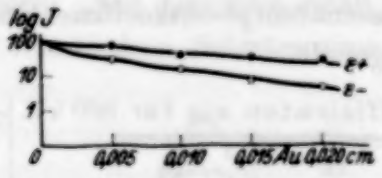


Fig. 15. Absorptionskurven an Gold für Positronen und Elektronen von 800 kV. Die Absorption ist für Positronen geringer als für Elektronen.

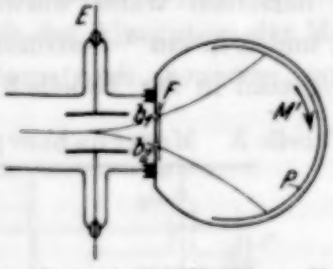


Fig. 16. Versuchsanordnung zur Messung der Geschwindigkeitsverluste.

zuerst die Luft der Kammer und drangen dann in 2 mm Al ein[2]). Auf einer dieser Aufnahmen wurden zwei Positronenbahnen gefunden, die das Al mit Geschwindigkeitsverlusten durchsetzt hatten. Da man mit dieser Methode aber nur einzelne Spuren verfolgen kann, also sehr viele Aufnahmen machen muß, um zu Mittelwerten über die Geschwindigkeitsverluste zu kommen, wurde dieses Verfahren bald durch das folgende ersetzt:

Die Positronen eines bestimmten Geschwindigkeitsbereiches treten durch die Blende b_1 ein, während die Elektronen desselben Bereiches durch b_2 eintreten (Fig. 16). Positronen und Elektronen werden durch ein Magnetfeld M', dessen Kraftlinien senkrecht zur Zeichenebene der Fig. 16 verlaufen, gekrümmt und auf dem kreisförmig gebogenen Film P (Durchmesser des Kreises 5 cm) abgebildet. Sind die Blenden b_1 und b_2 nicht bedeckt, so erhält man auf P die Schwärzungsflecke der primären Positronen und Elektronen. Durch passende Wahl des Feldes in der abbildenden Magnetspule M (Fig. 5) und des elektrischen Feldes an E kann man, wie früher erläutert, verschiedene Geschwindigkeitsbereiche durch b_1 und b_2 ausblenden. Man kann also bei offenen Blenden und festgehaltenem Magnetfeld M' die Versuchs-

[1]) C. Anderson u. S. Neddermeyer, Phys. Rev. **43**, 1034, 1933. — [2]) In 2 mm Pb werden alle Positronen absorbiert.

anordnung eichen, so daß man zu jedem Schwärzungsfleck die zugehörige Geschwindigkeit angeben kann. Fehler geometrischen Ursprungs lassen sich leicht durch Umpolen der Spannung an E erkennen und eliminieren.

Bringt man jetzt eine Folie F bekannter Dicke vor die Blenden, so erleiden die Positronen und Elektronen Geschwindigkeitsverluste und man kann aus der Ablenkung der Schwärzungsflecke gegenüber ihrer ursprünglichen Lage die Geschwindigkeitsverluste $\mathrm{d}V/\mathrm{d}x$ in den Folien ermitteln, wenn $\mathrm{d}x$ die Foliendicke und $\mathrm{d}V$ die Geschwindigkeitsabnahme der Teilchen ist. Die Photometerkurve einer solchen Aufnahme an Al von 0,02 cm Dicke zeigt die Fig. 17. Die obere Kurve bezieht sich auf Positronen, die untere auf Elektronen gleicher Geschwindigkeit.

Bei der Auswertung wird der Abstand von der Mitte des ursprünglichen Maximums 0 bis zur Mitte des neuen Maximums g gemessen. Auf Grund

Fig. 17. Geschwindigkeitsverluste in 0,02 cm Al (800 kV). Für Positronen (obere Kurve) ist der Energieverlust (Verschiebung des Maximums) größer als für Elektronen (untere Kurve).

der Eichung kann dieser Abstand unmittelbar durch die Geschwindigkeitsänderung $\mathrm{d}V$ ausgedrückt werden. Ein erster Vergleich der beiden Kurven in Fig. 17 lehrt, daß die Geschwindigkeitsverluste der Positronen etwas größer sind als die der Elektronen.

Für verschiedene Strahlgeschwindigkeiten findet man für Positronen und Elektronen an 0,02 cm Al die folgenden Werte $\mathrm{d}V/\mathrm{d}x$, wenn V in kV und x in cm gemessen wird (Fehler der Messung etwa $\pm$ 10 %).

Tabelle 4. Geschwindigkeitsverluste $\mathrm{d}V/\mathrm{d}x$ für Al.

Primärgeschwindigkeit:	300	500	800 kV
Positronen	5800	6300	7200
Elektronen	5200	5600	5800

Man ersieht aus dieser Tabelle: 1. Mit wachsender Geschwindigkeit nimmt $\mathrm{d}V/\mathrm{d}x$ zu. Für Positronen nimmt es etwas stärker zu als für Elektronen[1]). 2. Die Werte $\mathrm{d}V/\mathrm{d}x$ für Positronen sind größer als für Elektronen

[1]) Die Zunahme für Elektronen liegt innerhalb der Versuchsfehler. Lenard gibt in Q. ü. K. an: für 300 kV 4500, für 800 kV 4800.

gleicher Energie. Die Abweichungen liegen außerhalb der Fehlergrenzen. Dieses Ergebnis ist verglichen mit der Absorption sehr bemerkenswert. Bei gleicher Energie sind für Positronen die Absorptionskoeffizienten kleiner, die Geschwindigkeitsverluste größer als die entsprechenden Werte für Elektronen.

11. Erregung einer Röntgenstrahlung durch Positronen. Aus der Absorption bei größeren Schichtdicken hat Thibaud[1]) den Schluß gezogen, daß Positronen an Pt eine Röntgenstrahlung auslösen mit einem Massenabsorptionskoeffizienten μ/ϱ von 0,20, was einer Energie des Röntgenquants von 500 kV entspricht. Er schließt weiter durch Vergleich seiner Versuche mit anderen Ergebnissen, daß ein Positron zwei Röntgenquanten auslöst.

a) Unsere *Versuchsanordnung* Fig. 18 gestattet im Gegensatz zur Thibaudschen einen unmittelbaren Vergleich der von Positronen und von Elektronen ausgelösten Röntgenstrahlen. Die Positronen (Elektronen) fliegen wiederum durch die Blende b und treffen auf ein Metallblech T auf, das als „Antikathode" dient. Von den Röntgenstrahlen, die von T nach allen Seiten ausgehen, tritt ein bestimmter Anteil durch das aufgekittete Glasfenster G[2]) und durch die Metallwand um G herum in Luft über. In einer Entfernung von etwa 2 cm von G ist ein Geiger-Müller-Zählrohr (Argonfüllung 400 mm) aufgestellt, dessen Entladungen registriert werden. Macht man zunächst einen Leerversuch bei laufendem primären Protonenstrom, aber mit weggedrehter Antikathode T, und darauf einen zweiten Versuch mit Positronen (Elektronen) eines bestimmten Geschwindigkeitsbereiches, die jetzt auf T auftreffen, so kann man aus der Differenz der Zählrohrausschläge den Anteil der Röntgenstrahlen ermitteln, die von T ausgehen und im Zählrohr Entladungen auslösen. Schiebt man Metallfolien zwischen das Fenster G und das Zählrohr ein, so kann man den Absorptionskoeffizienten der Röntgenstrahlung ermitteln.

b) Die ersten Versuche galten eben dieser *Bestimmung des Massenabsorptionskoeffizienten.* Als Antikathode wurde ein Goldblech benutzt. Als Absorptionsfilter wurden Bleibleche zwischen G und das Zählrohr geschoben. Die Absorptionskurven der Röntgenstrahlen für Positronen und Elektronen von 800 kV und von 300 kV sind in Fig. 19 wiedergegeben. Die Kurven sind bei 0,12 cm Blei abgebrochen, die Messungen erstrecken sich noch weiter bis 1,5 cm Pb.

Sehen wir zunächst vom ersten Abfall bei kleinen Dicken ab, so erkennt man das folgende bemerkenswerte Ergebnis: α) Die Absorptionskurven der

[1]) A. a. O. — [2]) Ein Glasfenster wurde gewählt, um T mit dem Auge justieren zu können.

Röntgenstrahlen mit Positronen und Elektronen von 800 kV laufen nahezu parallel, die Absorptionskoeffizienten sind also nahe gleich groß. β) Die Absorptionskurven der Röntgenstrahlen mit Positronen von 300 kV zeigen ebenfalls nahezu denselben Verlauf wie die für 800 kV. Der Absorptionskoeffizient ist also trotz der verschiedenen auslösenden Positronengeschwindigkeiten nahe derselbe. γ) Anders jedoch für Elektronen von 300 kV.

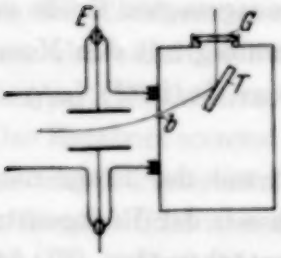


Fig. 18. Versuchsanordnung zur Auslösung von Röntgenstrahlen.

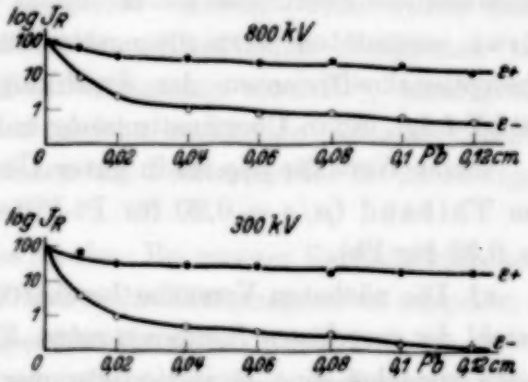


Fig. 19. Absorption der durch Positronen und Elektronen an Gold ausgelösten Röntgenstrahlen in Blei. Bei 800 und 300 kV Primärenergie.

Hier fällt die Kurve mit wachsender Dicke deutlich stärker ab als für Positronen derselben Geschwindigkeit und als für Elektronen von 800 kV.

Der erste Abfall bei kleinen Dicken zeigt an, daß die Strahlung nicht homogen ist. Da für Elektronen dieser Abfall ausgeprägter ist als für Positronen, kann auf einen größeren Anteil weicher Röntgenstrahlkomponenten bei der Auslösung mit Elektronen geschlossen werden.

Ermittelt man im geradlinigen Teil der Kurven bei Dicken von 0,1 bis 1 cm Pb die Massenabsorptionskoeffizienten μ/ϱ, so findet man

mit Positronen	von 300 und von 800 kV	$\mu/\varrho = 0{,}15\ \mathrm{cm^2/g}$
mit Elektronen	von 800 kV	$= 0{,}22$ „
mit Elektronen	von 300 kV	$\sim 1{,}8$ „

Die Härte der Röntgenstrahlung, die von *Positronen* ausgelöst wird, ist also innerhalb der Versuchsfehler unabhängig von der Geschwindigkeit der auslösenden Positronen. Die Positronen scheinen an Gold eine ziemlich monochromatische Strahlung auszulösen, die durch einen Massenabsorptionskoeffizienten in Pb von 0,15 charakterisiert ist.

Die Härte der Röntgenstrahlung, die von *Elektronen* ausgelöst wird, nimmt ab mit abnehmender Elektronenenergie. Hier tritt offenbar das bekannte kontinuierliche Bremsstrahlenspektrum (zusammen mit dem charakteristischen Spektrum des Au) auf.

Die monochromatische Röntgenstrahlung mit Positronen wird nicht nur an Au ausgelöst. Sie wurde bei 800 kV noch an folgenden Stoffen festgestellt: Graphit, Kupfer, Silber, Steinsalz, Bleiglanz. Andere wurden nicht untersucht. Als Mittelwert an allen diesen Stoffen wurde gefunden $\mu/\varrho = 0{,}18 \pm 0{,}08\ \mathrm{cm}^{-1}$ für Pb-Filter. Die Strahlung ist also nicht durch die stoffliche Zusammensetzung der Antikathode bedingt, sondern sie ist ein Charakteristikum der Positronen selber. Es ist wahrscheinlich, daß sie mit der von Dirac vermuteten Vernichtungsstrahlung identisch ist, zumal aus dem Absorptionskoeffizienten der Strahlung eine Quantenenergie von etwa 500 kV folgt, die in Übereinstimmung mit der vorausgesagten Größe mc^2 ist.

Unser Wert für μ/ϱ ist in guter Übereinstimmung mit den Messungen von Thibaud ($\mu/\varrho = 0{,}20$ für Pt-Filter) und von Joliot[1]) ($\mu/\varrho = 0{,}19$ bis 0,32 für Pb).

c) Die nächsten Versuche beschäftigten sich mit der Frage nach der *Anzahl der ausgelösten Röntgenquanten*. Zum Nachweis der Röntgenstrahlen diente zunächst eine Ionisationskammer mit Verstärkerröhre (FD 54), die ganz ähnlich gebaut war, wie sie G. Herzog[2]) beschrieben hat. Die Ionisationskammer war mit Argon gefüllt. Sie wurde unmittelbar gegenüber dem Fenster G (Fig. 18) aufgestellt. Die Antikathode war wiederum ein Goldblech.

Ein Beispiel einer Messung zeigt die Fig. 20. Dort ist der Galvanometerausschlag der Verstärkerröhre in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Die Art und Weise der Messung ist dieselbe wie früher bei der Ladungsbestimmung (Abschnitt 7). Nach 4,5 Minuten trifft der Positronenstrom von 800 kV auf das Goldblech auf, es entsteht ein Ausschlag von etwa 90 Skalenteilen. Nach 7 Minuten wird der Positronenstrom durch Ausschalten des elektrischen Feldes E weggenommen. Der Ausschlag geht in die Ruhelage zurück. Nach 12 Minuten treffen die Elektronen derselben Geschwindigkeit auf das Gold auf. Die Änderung des Ausschlages liegt jetzt, wenn überhaupt vorhanden, innerhalb der Meßfehler.

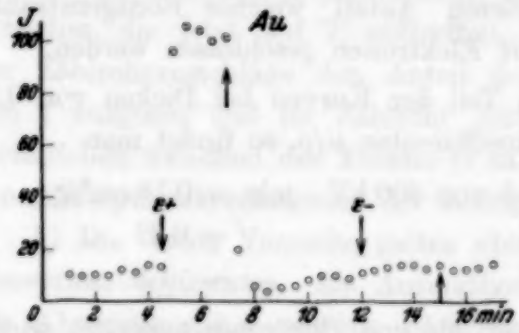


Fig. 20. Auslösung von Röntgenstrahlen an Gold durch Positronen und durch Elektronen.

[1]) F. Joliot, C. R. **198**, 81, 1934; vgl. auch O. Klemperer, Proc. Cambridge Phil. Soc. **30**, 347, 1934. — [2]) G. Herzog, Helv. Phys. Acta **6**, 508, 1933.

Um den Vergleich zwischen Positronen und Elektronen durchführen zu können, mußte die Messung mit der Ionisationskammer verlassen und wieder der Geiger-Müller-Zähler benutzt werden. Zwischen G und dem Zähler (Abstand 10 cm) wurde jetzt ein Bleifilter von 0,1 cm eingeschoben.

Auf 1000 Röntgenquanten, die mit Positronen von 800 kV an Gold ausgelöst wurden, kamen etwa 1,8 bis 2,2 Röntgenquanten[1]), die von Elektronen der gleichen Energie ausgelöst wurden. Nun wurde durch Photographie der auf die Antikathode auftreffenden Positronen und Elektronen festgestellt[2]), daß die Positronenmenge etwa 12 ± 1 mal größer war als die Elektronenmenge. Auf gleiche auslösende Mengen bezogen, kommen also auf 1000 Röntgenquanten mit Positronen 20 bis 28 Röntgenquanten mit Elektronen.

Das Ergebnis unseres Versuches ist also: Bei unserer Versuchsanordnung werden durch Positronen 35- bis 50mal mehr Röntgenquanten ausgelöst als durch dieselbe Elektronenmenge gleicher Energie.

Diesem Schluß kommt dadurch allgemeine Bedeutung, unabhängig von der benutzten Versuchsanordnung, zu, weil nach Ausweis der Absorptionskurven Fig. 19a bei 800 kV die Härte der Röntgenstrahlen im Mittel für Elektronen nahe dieselbe wie für Positronen ist. Der Absolutwert der Ausbeute an Röntgenstrahlen ist mit Positronen von 800 kV also 35- bis 50mal größer als mit Elektronen. Wäre diese Ausbeute für Elektronen bekannt, so könnten für Positronen unmittelbare Angaben über die Anzahl der Röntgenquanten pro Positron gemacht werden.

Thibaud schließt durch indirekte Betrachtungen auf eine Röntgenausbeute von 4% an Pt für Elektronen von im Mittel 400 kV. Da er das Verhältnis 50 für Positronen gegenüber Elektronen findet, kommt er zu dem Ergebnis, daß für je ein absorbiertes Positron zwei Photonen entstehen.

Wir kommen zu demselben Schluß, wenn wir die Gleichung[3]) für die Röntgenausbeute $\eta = 0{,}8 \cdot 10^{-6} \cdot Z \cdot U$ (Z = Ordnungszahl = 79 in unserem Fall, U = Spannung in kV) extrapolieren auf Elektronen von 800 kV. Dann wird $\eta = 5\%$ und die Ausbeute für Positronen $210 \pm 40\%$.

In neueren Messungen haben wir das Intensitätsverhältnis Positronen : Elektronen mit einem Geiger-Müller-Zählrohr bestimmt. Unter Berücksichtigung der Absorption wurde gefunden 15 ± 2 statt oben 12 ± 1 mit der photographischen Intensitätsmessung. Legen wir dieses Verhältnis zugrunde,

[1]) Dieses Ergebnis ist bereits in einer Patentanmeldung der AEG vom 16. März 1934 mitgeteilt. — [2]) Wir übernehmen dabei das Resultat von Thibaud u. Dupré la Tour (a. a. O.), daß die Schwärzungen den Teilchenmengen proportional sind. — [3]) Vgl. O. Klemperer, Einführung in die Elektronik. S. 263. 1933. Sie ist allerdings nur bis 100 kV geprüft.

so kommen auf 1000 Röntgenquanten mit Positronen 23 bis 38 Röntgenquanten mit Elektronen. Unter der Annahme von $\eta = 5\%$ wird dann die Ausbeute mit Positronen $175 \pm 45\%$. Auch diese Messung ist innerhalb der Versuchsfehler mit dem Schluß: „2 Röntgenquanten auf ein absorbiertes Positron" verträglich.

d) Die folgenden Versuche befassen sich mit der *Intensität der Röntgenstrahlung bei verschiedenen Schichtdicken der Antikathode.*

Für Schichtdicken, die größer sind als die Reichweite der Positronen wird die Intensität der Röntgenstrahlung unabhängig vom Antikathodenmaterial gefunden. So wurden mit Positronen von 800 kV die folgenden Röntgenintensitäten bei 5 mm Blechdicke der Antikathode gemessen: An Au 78 Skt., an C 67 Skt., an Al 76 Skt., an Cu 82 Skt., gemessen mit der Ionisationskammer.

Für dünne Schichten hingegen (0,1 mm und weniger) nimmt die Intensität der Strahlung stark zu mit steigendem Atomgewicht des Antikathodenmaterials. Die Zunahme ist stärker als proportional zur Ordnungszahl.

Die Abhängigkeit der Röntgenstrahlung von der Dicke der Antikathode wurde für Au genauer untersucht, sowohl für Positronen wie für Elektronen. Da die Absorption beider Teilchen nach einer e-Funktion erfolgt, erhält man eine gerade Linie, wenn man den Logarithmus der absorbierten Teilchenmenge über der Schichtdicke aufträgt. Die einfachste Annahme über die Entstehung der Röntgenstrahlen ist nun, daß ihre Intensität proportional zur absorbierten Teilchenmenge ist. Trägt man also den log der Röntgenintensität über der Schichtdicke auf, so ist ebenfalls eine gerade Linie zu erwarten, solange die Schichtdicke unterhalb der Reichweite bleibt. Sind alle Teilchen absorbiert (Schichtdicke größer als Reichweite), so muß die Röntgenintensität einen Grenzwert erreichen, der unabhängig von der Schichtdicke ist.

Die Ergebnisse solcher Versuche sind in den Fig. 21a und b wiedergegeben. Die Strahlgeschwindigkeit ist für Positronen und Elektronen die gleiche. Es ist nicht bekannt, ob sie 800 kV oder vielleicht größer war. Für den folgenden Vergleich ist der Absolutwert der Geschwindigkeit ohne Belang. Die Röntgenstrahlung wird durch 0,1 cm Pb gefiltert und mit dem Zählrohr gemessen. Die Schichten hingen frei in einem Rahmen. Die Teilchen, die durch die Schichten hindurchflogen, trafen erst in einem Abstand von 20 cm auf die Messingwand des Vakuumgefäßes auf und konnten durch Pb-Panzerung vom Zählrohr abgehalten werden. Auf der Ordinate der Kurven sind die log der Röntgenintensitäten i_R aufgetragen in willkürlichen Einheiten, auf der Abszisse die Dicken d der Goldantikathode.

Betrachten wir zunächst die Kurve mit Elektronen (Fig. 21a). Abgesehen von dünnsten Schichten steigt sie geradlinig an und biegt bei einer Dicke, die der Reichweite der Elektronen in Gold entspricht, gegen einen Grenzwert ein. Für Elektronen ist also in guter Annäherung die Röntgenintensität der absorbierten Menge proportional.

Anders mit Positronen (Fig. 21b). Hier steigt die Röntgenintensität erst langsam mit der Schichtdicke an, um in der Nähe der Reichweite der

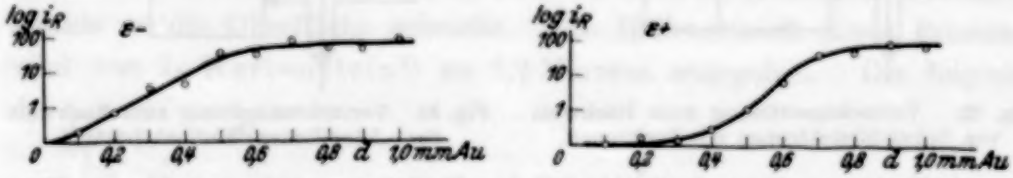


Fig. 21a. Für Elektronen. Fig. 21b. Für Positronen.

Fig. 21. Abhängigkeit der Röntgenstrahlung von der Dicke der Antikathode.

Positronen außerordentlich rasch in die Höhe zu gehen[1]). Für Dicken über der Reichweite ($> 0{,}7$ mm) strebt sie ähnlich wie bei Elektronen einem Grenzwert zu. Die große Mehrzahl der Positronen löst also erst dann Röntgenstrahlen aus, nachdem sie durch Geschwindigkeitsverluste den größten Teil ihrer kinetischen Energie aufgebraucht hat[2]).

12. Sekundärstrahlung durch Positronen. Im Hinblick auf die Ladungsbestimmung der Positronen schien es wichtig, die von Positronen an Metalloberflächen ausgelöste Sekundärstrahlung kennenzulernen. Dazu wurde die Versuchsanordnung der Fig. 22 benutzt. Der Positronenstrahl trifft auf ein Goldblech T auf. Hier löst er Sekundärstrahlen aus, von denen ein Teil durch die 5 mm weite Blende b' in einen zweiten Raum treten kann, wo sich ein Geiger-Müller-Zähler Z befindet. Wie die Abbildung zeigt, ist der Streuwinkel in roher Annäherung 90^0. Ein Magnetfeld M' senkrecht zur Zeichenebene gestattet, einmal die Positronen, das andere Mal die Elektronen in den Zähler umzulenken. Je nach der Stärke des Magnetfeldes kann man die reflektierten Positronen von den langsamen sekundären Teilchen trennen. Die Geschwindigkeit der auftreffenden Positronen betrug 800 kV. Die Ergebnisse sind folgende:

a) Elastisch reflektierte Positronen und Positronen mit Geschwindigkeitsverlusten im Energiebereich zwischen 200 bis 800 kV treten nur ver-

[1]) Ein Vergleich der Fig. 21b mit Fig. 15 lehrt, daß die Absorption der Positronen bis 0,02 mm Au im wesentlichen Streuabsorption ist. Die „echte Absorption" der Positronen löst offenbar die Vernichtungsstrahlung aus. —
[2]) Nach der Diracschen Theorie des Positrons wird die Vernichtungsstrahlung erst dann ausgelöst, wenn das Positron nahe alle kinetische Energie verloren hat. Vgl. auch Thibaud u. Dupré la Tour l. c.

einzelt auf, jedenfalls ist ihr Anteil kleiner als 1 : 100 der auf die Antikathode auftreffenden Positronen (bezogen auf den Öffnungswinkel des Zählers).

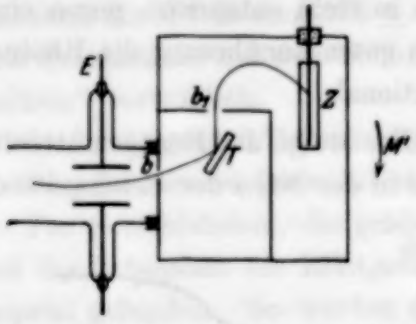


Fig. 22. Versuchsanordnung zum Nachweis von Sekundärelektronen mit Positronen.

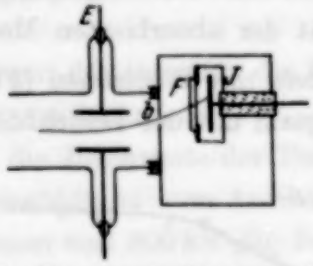


Fig. 23. Versuchsanordnung zum Nachweis der „künstlichen Radioaktivität".

b) Positronen unterhalb 100 kV bis Null konnten innerhalb der Versuchsfehler nicht festgestellt werden. Es scheint danach, daß Positronen von 800 kV an Au keine „sekundären" Positronen auslösen.

c) Hingegen ist der Anteil an Elektronen unter 100 kV sehr beträchtlich, besonders im Gebiet unterhalb 10 kV. Positronen vermögen also an der Goldfläche sekundäre Elektronen auszulösen[1]).

d) Schnelle Elektronen über 100 kV treten sehr selten auf. Möglicherweise handelt es sich dabei um lichtelektrische Elektronen, die durch die Röntgenstrahlung des Goldbleches T in diesem selbst oder in gegenüberliegenden Apparaturteilen erregt wurden.

Vergleicht man die Sekundärelektronen im Gebiet unterhalb 10 kV, die einmal durch Positronen, das andere Mal durch Elektronen gleicher Energie an Au ausgelöst wurden, so findet man, daß die sekundäre Elektronenmenge in beiden Fällen von gleicher Größenordnung ist.

Dieses Ergebnis spricht dafür, daß die positive Aufladung des Faraday-Käfigs in den Messungen des Abschnitts 7 mindestens zum Teil unmittelbar durch Positronen zustande kommt und nicht durch wegfliegende Sekundärelektronen.

13. Künstliche Radioaktivität. Die von Joliot und Curie entdeckte *nachträgliche Emission von Positronen* bei Bestrahlung von Al mit α-Strahlen konnte auch hier festgestellt werden mittels der in Fig. 23 skizzierten Versuchsanordnung. Die von der Al-Schicht wegfliegenden Positronen traten durch eine Al-Folie von 0,05 mm Dicke in die früher erwähnte Ionisationskammer ein. Die Versuchsergebnisse zeigt die Fig. 24, wo der Galvanometerausschlag J als Funktion der Zeit t aufgetragen ist. Nach einer Bestrahlungszeit von 10 Minuten wird bei „0 Minuten" der primäre Protonen-

[1]) Ein Teil dieser Elektronen dürfte jedoch lichtelektrisch durch die starke Röntgenstrahlung der Positronen ausgelöst sein.

strahl weggenommen. Der Ausschlag sinkt innerhalb einer Minute auf etwa die Hälfte ab und fällt dann langsamer mit wachsender Zeit. Die Abklingungskurve kann durch zwei Komponenten erklärt werden. Zur genauen Bestimmung der beiden Halbwertszeiten sind jedoch die Messungen unzureichend.

Sehr wahrscheinlich gehört der erste starke Abfall der Positronenemission des Stickstoffs an. Stickstoff ist stets in Al eingelagert und wird durch die starke Erhitzung des Al-Fensters beim Aufprallen des Protonenstrahls an die Oberfläche gebracht. Die Halbwertszeit dieses Prozesses wird von L. Wertenstein[1]) zu 1,2 Minuten angegeben. Der folgende

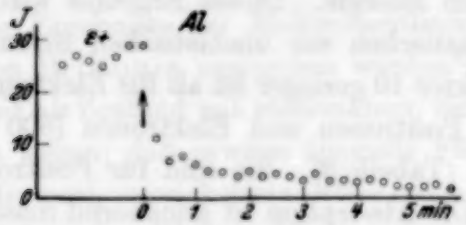


Fig. 24. Die Positronenemission aus Al klingt nach Wegnahme der primären Protonen erst allmählich ab.

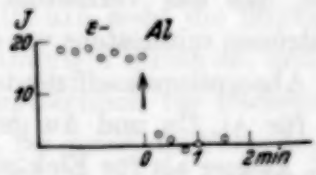


Fig. 25. Die Elektronenemission aus Al verschwindet mit Wegnahme der primären Protonen.

schwächere Abfall deutet auf eine Halbwertszeit von 3 bis 4 Minuten hin, ist also wahrscheinlich durch den von Joliot und Curie gefundenen Prozeß an Al (Halbwertszeit $3^1/_4$ Minuten) verursacht.

Schaltet man von Positronen um auf Elektronen gleicher Energie, so erhält man die Messungen der Fig. 25. Wieder nach 10 Minuten Bestrahlungszeit wird bei 0 der primäre Protonenstrom weggenommen. Der Galvanometerausschlag geht jetzt sofort mit geringen Schwankungen auf 0 zurück. Eine nachträgliche Elektronenemission läßt sich also nicht feststellen.

14. Vergebliche Versuche zur Elementumwandlung mit Positronen. Mit der Nebelkammermethode wurde untersucht, ob Positronen von 800 kV, die auf verschiedene Stoffe auftreffen, Trümmerspuren von H- oder He-Teilchen auslösen. Untersucht wurden Li, Be, C, Mg, Al, Flußspat, Steinsalz, Bleiglanz. In jedem einzelnen Fall wurden allerdings nur 8 bis 20 Aufnahmen gemacht. Spuren von H- oder He-Teilchen wurden nicht gefunden.

Zusammenfassung.

Für Positronen wird eine künstliche Quelle entwickelt dadurch, daß schnelle Protonen auf eine dünne Li-Schicht aufgeschossen werden, die sich in einer Al-Halbkugel befindet. Die Positronen werden durch Nebelspuraufnahmen in einem Magnetfeld oder durch Schwärzung der photographischen

[1]) L. Wertenstein, Nature **133**, 564, 1934.

Platte nachgewiesen. Weniger Positronenauslösung wurde an Mg und Be festgestellt, gar keine an Cu, Hg und Au. Besonders günstig hingegen erwies sich eine Al-N-Schicht auf Al. Die Positronen aus Al haben ein breites Maximum bei etwa 800 kV. Die Höchstgrenze ihrer Energie wird bei etwa 2500 kV erreicht.

Mit einem neuen Verfahren wird e/m für Positronen zu $(0{,}95 \pm 0{,}05)$ e/m für Elektronen gefunden. — Positronen laden einen Faraday-Käfig positiv auf, während Elektronen derselben Geschwindigkeit ihn negativ aufladen. — Positronen zeigen nach dem Durchgang durch Al- und Au-Folien keine Beugungserscheinungen, sondern nur kontinuierliche Streuung im Gegensatz zu Elektronen derselben Energie. Dieses Ergebnis wird so gedeutet, daß das Verhältnis der elastischen zur unelastischen Streuung für Positronen mindestens um den Faktor 10 geringer ist als für Elektronen. — Die Absorptionskoeffizienten für Positronen und Elektronen (800 kV) werden für Al, Cu und Au gemessen (Tabelle 3). Sie sind für Positronen bis 30% kleiner als für Elektronen. Die Absorption ist annähernd massenproportional. — Die Geschwindigkeitsverluste werden an Al für 300, 500 und 800 kV Primärgeschwindigkeit gemessen (Tabelle 4). Die Werte sind für Positronen größer als für Elektronen gleicher Energie. — Durch Positronen von 800 kV werden keine sekundären Positronen (unter 100 kV) ausgelöst, wohl aber sekundäre Elektronen, und zwar in ähnlicher Menge wie durch Elektronen.

Die Positronen erregen unabhängig von ihrer Geschwindigkeit an allen untersuchten Stoffen eine intensive Röntgenstrahlung, gekennzeichnet durch einen Massenabsorptionskoeffizienten $\mu/\varrho = 0{,}18 \pm 0{,}08\ \mathrm{cm^2/g}$. Die Ausbeute an dieser Strahlung beträgt nach der einen Intensitätsmessung der Positronen $210 \pm 40\%$, nach der anderen $175 \pm 45\%$. Im Durchschnitt kommen also zwei Röntgenquanten auf ein absorbiertes Positron. Die meisten Positronen lösen erst dann Röntgenstrahlen aus, nachdem sie durch Geschwindigkeitsverluste den größten Teil ihrer kinetischen Energie aufgebraucht haben.

Die Positronenemission aus Al sinkt nach Wegnahme des primären Protonenstromes nicht sofort auf Null. In der Abklingungskurve lassen sich zwei Komponenten unterscheiden, von denen die eine der Umwandlung des Stickstoffs, die andere der Umwandlung des Al zugeschrieben werden kann.

Durch Positronenbeschießung konnten bisher keine Elementumwandlungen (H- oder He-Teilchen) nachgewiesen werden.

Bemerkungen zur Supraleitung.

Von **A. Papapetrou** in Stuttgart.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Oktober 1934.)

Eine qualitative Erklärung der Supraleitungserscheinungen ist auf Grund der einfachen Cosinusverteilung der Energie im Wellenzahlraum möglich, wenn man eine fast vollbesetzte Energiezone annimmt, und den Einfluß der Wärmeschwingungen des Gitters berücksichtigt.

Versuche einer theoretischen Erklärung der Supraleitung auf Grund der Ergebnisse der Elektronentheorie der Metalle sind in der letzten Zeit von Brillouin angegeben worden[1]). Brillouin sieht die Supraleitfähigkeit als Zustand mit stationärem, nicht gedämpftem Strom an, und versucht zu zeigen, daß gewisse spezielle Fälle, hauptsächlich für flächenzentrierte oder noch verwickeltere Gitter möglich sind, bei denen die Form der Energieflächen im Wellenzahlraum das Vorhandensein eines solchen Stromes gestattet.

Es wird im folgenden gezeigt, daß für eine Beschreibung der Supraleitungserscheinungen die einfache, sich aus der Störungsrechnung erster Näherung ergebende Cosinusverteilung der Energie im Wellenzahlraum genügt, wenn man noch den Einfluß der Wärmeschwingungen des Gitters auf die Gestalt der Energiezonen berücksichtigt.

1. Das Verschwinden des thermischen Anteils des elektrischen Widerstandes im supraleitenden Zustand zeigt, daß es keine Wechselwirkung zwischen Elektronen und Wärmewellen gibt. Das ist auf Grund der Brillouinschen Bemerkung zu erklären: Bedeutet W die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wärmewellen im Kristall und $E(\mathfrak{k})$ die Elektronenenergie als Funktion des Wellenzahlvektors $\mathfrak{k}$, so ist keine Wechselwirkung zwischen Elektronen und Wärmewellen möglich, wenn[2])

$$|\operatorname{grad} E| < \hbar W, \tag{1}$$

oder anschaulicher, wenn die Elektronengeschwindigkeit kleiner als W ist:

$$v = \frac{1}{\hbar}|\operatorname{grad} E| < W. \tag{1a}$$

---

[1]) L. Brillouin, Journ. de phys. et le Radium **4**, 333, 1933; **4**, 677, 1933. — [2]) Z. B. L. Brillouin, ebenda **4**, 677, 1933. Der Wellenzahlvektor $\mathfrak{k}$ unterscheidet sich vom Brillouinschen $\mathfrak{a}$ um den Faktor 2π. Vgl. A. Sommerfeld u. H. Bethe, Handb. d. Phys. XXIV/2, S. 373.

Für die Leitfähigkeit wichtig sind nur die Elektronen in der unmittelbaren Nähe der Grenzfläche $E = \zeta$, bis zu welcher die Energiezone mit Elektronen besetzt ist: Im supraleitenden Zustand sind die Elektronengeschwindigkeiten für die Punkte der Fläche ζ kleiner als W. — Sind mehrere nicht vollbesetzte Energiezonen vorhanden, so genügt es, wenn diese Bedingung für eine von ihnen erfüllt ist.

Oberhalb der Sprungtemperatur T_s ist (1) nicht mehr erfüllt. Eine Temperaturänderung kann also den Wert von $|\text{grad}\, E|$ beeinflussen. Eine einfache Erklärung für diesen Einfluß ergibt sich folgendermaßen. Die Breite jeder Energiezone ist den Werten der entsprechenden Austauschintegrale proportional. Die Austauschintegrale sind im allgemeinen verkleinert, wenn die Atomabstände größer geworden sind, und umgekehrt: Eine Änderung von $|\text{grad}\, E|$ ist auf Änderung der Atomabstände zurückzuführen.

Die thermische Ausdehnung kann in unserem Problem außer acht bleiben. Viel größer ist die fast periodische Änderung der Atomabstände infolge der im Gitter sich fortpflanzenden elastischen Wärmewellen: Für Temperaturen $T \approx 10^0\,\text{K}$ ist die relative Änderung der zweiten Art von der Größenordnung 10^{-4} [1]), während die Wärmeausdehnung von der Größenordnung 10^{-8} ist. Mit dieser Bemerkung sind wir von einer weiteren Schwierigkeit befreit: Eine Temperaturerniedrigung führt vom Standpunkt der Wärmeausdehnung zu *kleineren* Atomabständen, also *größeren* Werten der Austauschintegrale oder des $|\text{grad}\, E|$, und könnte folglich das Verschwinden des Widerstandes nicht hervorrufen.

Das Austauschintegral ändert sich also infolge der Wärmebewegungen fast periodisch um einen von der Temperatur praktisch unabhängigen Mittelwert. Die größeren Werte entsprechen den kleineren Atomabständen, mit anderen Worten den größeren Annäherungen der Atome infolge der thermischen Bewegung, und sind für den Widerstand am günstigsten. Wir machen folgende Annahmen:

a) Die Verteilung der Elektronen innerhalb der Energiezone ist durch die Änderungen der Zonenbreite nicht beeinflußt. Diese Änderungen können also als adiabatisch angesehen werden.

b) Der thermische Anteil des Widerstandes verschwindet, wenn auf der Fläche ζ der zeitlich größte Wert von $|\text{grad}\, E|$ — welcher dem kleinsten momentanen Atomabstand entspricht — wegen Temperaturerniedrigung kleiner als $\hbar W$ ist, wenn also die Bedingung (1) *dauernd* erfüllt ist.

---

[1]) Nach der später abzuleitenden Formel (15).

2. Diese Änderungen der Zonenbreite sind sehr klein. Folglich ist das Verschwinden des Widerstandes nur unter besonderen Bedingungen möglich: Die betreffende Energiezone muß so besetzt sein, daß auf allen Punkten der Fläche ζ der Wert von $|\mathrm{grad}\, E|$ klein und sehr nahe gleich $\hbar W$ ist. Um an ein konkretes Beispiel zu denken, nehmen wir eine kubische Zone mit Energieminimum am Symmetriezentrum und Maxima an den Ecken an, wie das für die s-Elektronen eines einfach-kubischen Kristalls der Fall wäre. Kleine Werte von $|\mathrm{grad}\, E|$ sind um die Stellen der Extremwerte von E zu erwarten: Die Zone kann entweder *fast leer*, oder *fast vollbesetzt* sein.

Eine fast leere Zone (Fig. 1) ist aus folgenden Gründen nicht annehmbar:

a) Es ist nicht möglich, das Verschwinden des Restwiderstandes zu erklären, welcher in diesem Fall unabhängig von der Temperatur seinen normalen Wert haben muß.

b) Ferner ist nicht zu verstehen, wie die experimentell gefundene Unmöglichkeit einer Verschiebung der Strombahn durch magnetische Kräfte zustande kommt: In der Nähe der Fläche ζ sind die Energieflächen fast Kugeln um den Anfangspunkt, folglich kann ein magnetisches Feld die Elektronenverteilung beliebig drehen.

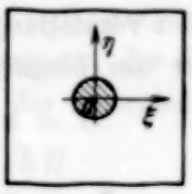


Fig. 1.

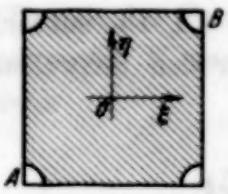


Fig. 2.

Im Falle einer fast vollbesetzten Zone (Fig. 2) ist die Fläche ζ aus mehreren die Eckpunkte umschließenden Teilen zusammengesetzt. Infolgedessen sind die elastischen Stöße zwischen Elektronen und Gitteranomalien, die zum Restwiderstand führen, sehr wenig wahrscheinlich, da nur eine Streuung nach einigen fast vollständig definierten Richtungen möglich ist: Der Restwiderstand ist verschwindend klein, wenn die nicht besetzten Teile der Zone sehr klein sind. Wie in diesem Falle ein magnetisches Feld einwirkt, ist nicht leicht zu erkennen. Wahrscheinlich aber wird es nur kleine Änderungen der Fläche ζ, nicht eine endliche Drehung der entsprechenden Stromrichtung bewirken können.

Die Annahme einer fast vollbesetzten Zone scheint mit einer Schwierigkeit in umgekehrter Richtung verbunden zu sein: Die Zone der Fig. 2 hat keinen Restwiderstand *unabhängig von der Temperatur*. Diese Schwierigkeit läßt sich aber leicht beseitigen: Es sind noch andere Zonen vorhanden, welche zur gewöhnlichen Leitfähigkeit, oberhalb des Sprung-

punktes T_s, beitragen[1]). Nehmen wir an, es sei noch eine halbbesetzte Zone vorhanden. Oberhalb T_s setzt sich die Leitfähigkeit aus den den beiden Zonen entsprechenden Anteilen additiv zusammen. Für den Leitungseffekt ist die fast vollbesetzte Zone einer fast leeren gleichwertig, in der nur eine kleine Kugel — den leeren Teilen der fast vollen Zone entsprechend — besetzt ist. Folglich ist auch für diese Zone die Blochsche Theorie gültig. Nach dem Endresultat dieser Theorie ist die Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen dem Quadrat der Geschwindigkeit der Elektronen auf der ζ-Fläche proportional[2]). In der fast vollbesetzten Zone ist diese Geschwindigkeit gleich W, während sie in der halbbesetzten einen viel größeren Wert hat: Die Leitfähigkeit oberhalb T_s ist hauptsächlich durch die normale halbbesetzte Zone bedingt, so daß sich das Fehlen des Restwiderstandes bei der fast vollbesetzten nicht bemerkbar macht.

Eine wichtige Stütze für die Annahme einer fast vollbesetzten Zone ist in der folgenden Bemerkung enthalten: In allen bekannten Fällen weisen die supraleitenden Metalle *positive* oder absolut *sehr kleine* negative Hall-Konstanten auf[3]). Es ist also bei ihnen mindestens eine fast vollbesetzte Zone vorhanden.

3. Die entwickelten Vorstellungen führen leicht zum *Tuynschen Gesetz* für den Schwellenwert des Magnetfeldes als Funktion der Temperatur[4])

$$H = \alpha\,(T_s^2 - T^2).$$

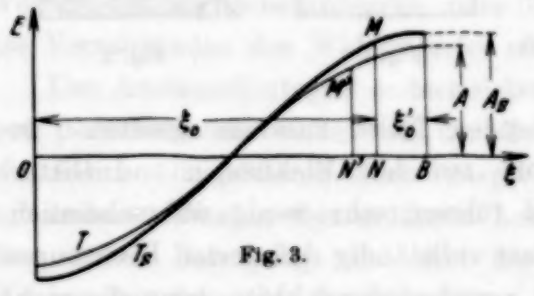


Fig. 3.

Einfachheitshalber betrachten wir eine lineare Zone (Fig. 3), die z. B. durch den Schnitt AOB der Fig. 2 entsteht. Für die Funktion $E(\mathfrak{k})$ machen wir die Annahme:

$$E = -A\cos\xi. \qquad (2)$$

A ist der absolute Wert des Austauschintegrals und ξ das dimensionslose Produkt der Wellenzahl $|\mathfrak{k}|$ mit der Gitterkonstanten a. Die Zone sei bis zum Punkt N (ξ_0) besetzt.

---

[1]) Da bei den bekannten Supraleitern in der nicht abgeschlossenen Elektronenschale auch p-Elektronen enthalten sind, ist das Vorhandensein einander überdeckender Energiezonen leicht verständlich. — [2]) Z. B. A. Sommerfeld u. H. Bethe, Handb. d. Phys. XXIV/2, S. 529, Formel (37,16). — [3]) Vgl. die Zusammenstellung von I. Kikoin u. B. Lasarew, Phys. ZS. d. Sowjetunion **3**, 351, 1933. — [4]) W. Tuyn u. H. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden Nr. 174a, 1926.

Die Breite A ist von der Temperatur abhängig. Der dem Sprungpunkt T_s entsprechende Wert A_s läßt sich aus der Beziehung (1), die dann für den Punkt N gelten soll, bestimmen:

$$\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}|\mathfrak{k}|}\right)_{s,\,\mathfrak{k}_0} = a\cdot\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}\xi}\right)_{s,\,\xi_0} = a\,A_s\sin\xi_0 = \hbar\,W. \tag{3}$$

An einer Temperatur $T < T_s$ ist die Breite $A < A_s$: Die dem Punkt N entsprechende Elektronengeschwindigkeit ist kleiner als W. Für den Punkt N' $(\xi_0 - \Delta\xi_0)$, an dem jetzt die Geschwindigkeit gleich W ist, gilt:

$$-\sin\xi_0\cdot\Delta A - A_s\cos\xi_0\cdot\Delta\xi_0 = 0,$$

wobei $\Delta A = A_s - A$ bedeutet. Also:

$$\Delta\xi_0 = \frac{\Delta A}{A_s}\,\mathrm{tg}\,\xi_0' \qquad (\xi_0' = \pi - \xi_0).$$

Und die Energiedifferenz zwischen N und N':

$$\Delta E = A_s\sin\xi_0\,\Delta\xi_0 = \Delta A\,\frac{\sin^2\xi_0'}{\cos\xi_0'}. \tag{4}$$

Durch ein Magnetfeld H verschiebt sich, nach der Theorie des Paramagnetismus des entarteten Elektronengases, der Niveaupunkt N nach beiden Seiten um kleine Strecken, die der Energiedifferenz

$$\Delta E' = \frac{e\hbar H}{2mc} \tag{5}$$

entsprechen. Ist der Punkt N bis N' verschoben, ist also $\Delta E' = \Delta E$, so muß der thermische Anteil des Widerstandes wieder erscheinen. Der Schwellenwert des Magnetfeldes bestimmt sich also aus der Beziehung $\Delta E' = \Delta E$:

$$H = \frac{2mc}{e\hbar}\cdot\Delta A\cdot\frac{\sin^2\xi_0'}{\cos\xi_0'}. \tag{6}$$

Sei a_0 der Wert von a am Nullpunkt $T = 0$, δa seine größte Änderung infolge der Wärmebewegung bei der Temperatur T, δa_s die entsprechende Größe für den Sprungpunkt T_s. Wir können annehmen:

$$\frac{\Delta A}{A_s} \approx \frac{\delta a_s - \delta a}{a}. \tag{7}$$

Es ergibt sich dann:

$$H = \frac{2mcW}{ea}\cdot\mathrm{tg}\,\xi_0'\cdot\frac{\delta a_s - \delta a}{a}. \tag{8}$$

Für eine ungefähre Bestimmung der Größe $\delta a/a$ gehen wir folgendermaßen vor. Wir betrachten eine longitudinale Welle der Frequenz ν, der Wellenlänge $\lambda_\nu = W/\nu$, die sich mit einer Schwingungsamplitude s_ν nach der Richtung fortpflanzt, welche von einem Gitterpunkt nach einem Nachbarpunkt führt. Der Abstand zwischen diesen Nachbarpunkten ist dann um

$$\delta a_\nu = s_\nu \left[\sin\left(\varphi + \frac{2\pi a}{\lambda_\nu}\right) - \sin\varphi \right] \tag{9}$$

geändert. Würde sich die Welle nach einer dazu senkrechten Richtung fortpflanzen, oder wäre sie eine Transversalwelle, dann könnte sie auf den Abstand a keinen Einfluß haben: Wir dürfen annehmen, daß von der Gesamztahl der zu jedem Frequenzintervall gehörenden elastischen Wellen nur der neunte Teil auf den Abstand a nach (9) einwirkt.

Um die Unabhängigkeit der Phasen der verschiedenen Wellen zu berücksichtigen, addieren wir die zeitlichen Mittelwerte $\overline{\delta a_\nu^2}$ der Größen δa_ν^2. Zu dem Frequenzintervall ν bis $\nu + \mathrm{d}\nu$ gehört nach der Debyeschen Verteilung die Anzahl

$$\mathrm{d}z = \frac{9N}{\nu_m^3} \cdot \nu^2 \,\mathrm{d}\nu \qquad (\nu < \nu_m)$$

von Wellen, wobei N die Gesamtanzahl von Atomen im Grundparallelepiped bedeutet. Es ergibt sich so:

$$\delta a^2 = \int_0^{\nu_m} \overline{\delta a_\nu^2} \cdot \frac{1}{9} \cdot \frac{9N}{\nu_m^3} \nu^2 \,\mathrm{d}\nu. \tag{10}$$

Für die Schwingungsamplitude s_ν können wir die halbklassische Formel

$$s_\nu^2 = \frac{1}{4\pi^2 M \nu^2} \cdot \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \tag{11}$$

verwenden, wobei M die Masse des Grundparallelepipeds bedeutet. Ferner nehmen wir an, daß $\lambda_\nu \gg a$ ist[1]):

$$\delta a_\nu^2 = s_\nu^2 \cos^2\varphi \cdot \frac{4\pi^2 a^2}{\lambda_\nu^2} = s_\nu^2 \cos^2\varphi \cdot \frac{4\pi^2 a^2 \nu^2}{W^2}.$$

Und der zeitliche Mittelwert mit $\overline{\cos^2\varphi} = \frac{1}{2}$:

$$\overline{\delta a_\nu^2} = s_\nu^2 \cdot \frac{2\pi^2 a^2}{W^2} \cdot \nu^2. \tag{12}$$

[1]) Das ist für tiefe Temperaturen erlaubt, da die kurzen Wellen nicht mehr angeregt sind.

Gleichung (10) nimmt jetzt die Gestalt an:

$$\delta a^2 = \frac{h a^2 N}{2 M \nu_m^3 W^2} \cdot \int_0^{\nu_m} \frac{\nu^3 \, \mathrm{d}\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \tag{13}$$

Wir führen noch die Variable $x = \frac{h\nu}{kT}$ ein, und ersetzen die obere Integrationsgrenze durch ∞, da wir uns immer nur für tiefe Temperaturen interessieren:

$$\delta a^2 = \frac{a^2 N (kT)^2}{2 M \nu_m^3 W^2 h^3} \cdot \int_0^{\infty} \frac{x^3 \, \mathrm{d}x}{e^x - 1}. \tag{14}$$

Das Grundparallelepiped sei so gewählt, daß die Zahl N gleich der Loschmidtschen Zahl L ist: Dann bedeutet M das Atomgewicht des Metalls. Wir führen noch die charakteristische Temperatur Θ:

$$h\nu_m = k\Theta$$

und den numerischen Wert

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 \, \mathrm{d}x}{e^x - 1} \approx 6{,}4$$

ein. Es ergibt sich dann:

$$\frac{\delta a}{a} \approx \sqrt{\frac{3{,}2\, k L}{M \Theta^3}} \cdot \frac{1}{W} \cdot T^2. \tag{15}$$

Gleichung (8) nimmt jetzt die Gestalt an:

$$H = \frac{2 m c}{e a} \cdot \sqrt{\frac{3{,}2\, k L}{M \Theta^3}} \cdot \operatorname{tg} \xi_0' \cdot (T_s^2 - T^2). \tag{16}$$

Mit $\xi_0' \approx \frac{\pi}{10}$ ergibt sich aus dieser Formel für Pb ($a \approx 4{,}9 \cdot 10^{-8}$ cm, $M \approx 207$ g, $\Theta \approx 88^0$ K) als Wert der Tuynschen Konstante

$$\alpha = 1{,}0,$$

während die experimentellen Ergebnisse zum Wert $\alpha \approx 15$ führen. Die Größenordnung von α ist also durch (16) richtig wiedergegeben.

Bei näherer Betrachtung bemerkt man aber eine wichtige Anomalie. Man rechnet nämlich aus (3) mit $W \approx 1{,}4 \cdot 10^5$ cm/sec:

$$A_s \approx 10^{-14} \text{ erg} \approx 6 \cdot 10^{-3} \text{ e-Volt},$$

welcher Wert zu klein ist. Versuchen wir diese Anomalie durch geeignete Wahl von ξ_0' zu beseitigen, so müssen wir, um einen A_s-Wert von der

Größenordnung eines e-Volt zu erhalten, einen um zwei Zehnerpotenzen kleineren ξ_0'-Wert annehmen. Es entsteht aber dann — selbst dessenungeachtet, daß der nach (16) berechnete α-Wert um drei Zehnerpotenzen kleiner als der beobachtete ist — eine grundsätzliche Schwierigkeit. Das Volumen der unbesetzten Teile der Zone ist dann ungefähr $(10^{-3})^3 \approx 10^{-9}$ der ganzen Zone. Bezieht sich die Zone auf die Volumeneinheit des Metalls, so können diese Teile höchstens

$$n \approx 10^{23} \cdot 10^{-9} = 10^{14}$$

Elektronen enthalten. An diesen Stellen sind die Elektronengeschwindigkeiten immer kleiner als W, folglich ist die Dichte des supraleitenden Stromes immer kleiner als

$$e\,n\,W \approx 1 \text{ Amp/cm}^2.$$

Es sind aber Stromdichten bis zu $4 \cdot 10^4$ Amp/cm^2 beobachtet worden[1]).

Es bleibt folgende Erklärungsmöglichkeit übrig: Die Kurve $E(\xi)$ ändert sich in der Nähe des Punktes $\xi = \pi$ viel langsamer, als nach (2) angenommen[2]). Es genügt dann die Annahme, daß in der Nähe von $\xi = \pi$ die Kurve $E(\xi)$ wieder von der Form (2) ist, aber mit einem A-Wert, welcher um zwei Zehnerpotenzen kleiner als die Breite der Zone ist: Es bleibt dann die Richtigkeit der vorigen Betrachtungen, insbesondere auch des Resultates (16) bestehen.

4. Ein weiterer Effekt ist durch die entwickelten Vorstellungen qualitativ sofort zu verstehen: Der Einfluß mechanischer Deformationen auf den Sprungpunkt[3]). Eine mechanische Ausdehnung des Kristalls führt ebenfalls zu kleineren A-Werten, wirkt also wie eine Temperaturerniedrigung: Durch Zugbeanspruchung wird das Zustandekommen der Supraleitung erleichtert, der Sprungpunkt *erhöht*. Das umgekehrte gilt beim Zusammendrücken des Kristalls.

Versucht man aber den Effekt quantitativ zu untersuchen, dann stößt man auf eine bedeutungsvolle Anomalie. Bei einem Druck von 300 kg/cm^2 verschiebt sich der Sprungpunkt von Sn um 0,005° K[4]). Diesem Druck entspricht mit $u = 1{,}9 \cdot 10^{-6}$ cm^2/kg eine Änderung $\Delta a'$ von a:

$$\frac{\Delta a'}{a} \approx \frac{1}{3} \cdot 300 \cdot 1{,}9 \cdot 10^{-6} \approx 2 \cdot 10^{-4}.$$

---

[1]) W. Tuyn u. H. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden Nr. 174a, 1926. — [2]) Siehe L. Brillouin, Journ. de phys. et le Radium **4**, 333, 1933, wo die Möglichkeit solcher Abweichungen näher untersucht ist. — [3]) G. J. Sizoo u. H. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden Nr. 180b. — [4]) Dieselben, l. c.

Andererseits ergibt sich aus (15) mit $M \approx 119\,\mathrm{g}$, $\Theta \approx 110^0\,\mathrm{K}$[1]), $W \approx 2{,}6 \cdot 10^5\,\mathrm{cm/sec}$ und $T_s \approx 3{,}7^0\,\mathrm{K}$:

$$\frac{\Delta a_s}{a} \approx 0{,}7 \cdot 10^{-4}.$$

Die Änderungen $\Delta a'/a$ und $\Delta a_s/a$ sind von derselben Größenordnung. Es wäre also zu erwarten, daß die durch diesen Druck verursachte Erniedrigung der Sprungtemperatur von der Größenordnung der Sprungtemperatur selbst sein würde: Die beobachtete Temperaturerniedrigung ist um drei Zehnerpotenzen kleiner.

Eine statische Änderung von a hat also einen viel schwächeren Einfluß als eine gleich große Änderung, die von Wärmeschwingungen herrührt. Ein Verständnis dieses Verhaltens, welches an ein Resonanzphänomen erinnert, kann natürlich nur durch eine genaue Untersuchung des Problems gewonnen werden.

5. Das plötzliche Einsetzen des Widerstandes beim Überschreiten des Sprungpunktes T_s ist, vom Standpunkt der vorigen Bemerkungen, auf eine kleine *Diskontinuität* der Größe a zurückzuführen[2]). Rein formal können wir das folgendermaßen deuten:

Berücksichtigen wir bei der Berechnung von $\delta a/a$ auch die Nullpunktsenergie, dann ergibt sich in (11) ein weiterer Term:

$$s_{\nu 0}^2 = \frac{1}{4\pi^2 M \nu^2} \cdot \frac{h\nu}{2}.$$

Dieser Term führt nach elementaren Rechnungen zu dem der Beziehung (15) entsprechenden Ausdruck:

$$\left(\frac{\delta a}{a}\right)_0 = \sqrt{\frac{k\Theta L}{16 M}} \cdot \frac{1}{W}.$$

Führt man auf der rechten Seite die numerischen Werte ein, so ergibt sich für $(\delta a/a)_0$ ein Wert von der Größenordnung 10^{-2}. Nun ist aber bei Sn und Tl am Sprungpunkt eine Unstetigkeit der spezifischen Wärme beobachtet[3]), die eine Unstetigkeit von Θ bedeutet. Bei Tl ist die Unstetigkeit von Θ von der Größenordnung $10^{-2}\Theta$, bei Sn noch größer. Daraus entsteht

[1]) Aus der Schmelztemperatur nach der Lindemannschen Formel abgeschätzt. — [2]) Möglich erscheint auch eine Verschiebung des Punktes N der Fig. 3 nach Stellen größerer Neigung der $E(\xi)$-Kurve. Mit anderen Worten eine Veränderung der Verteilung der Elektronen auf die verschiedenen nicht völlig besetzten Energiezonen, so daß die Besetzung der „Supraleitungszone" oberhalb des Sprungpunktes etwas kleiner ist. — [3]) W. A. Keesom u. J. A. Kok, Comm. Leiden Nr. 221e, 1932; Physica **1**, 595, 1934.

eine Unstetigkeit der Größe $(\delta a/a)_0$, welche mindestens von der Größenordnung 10^{-4}, also von derselben Größenordnung wie $\delta a_s/a$ ist.

Die physikalische Bedeutung dieser formalen Bemerkung ist offenbar folgende: Die Supraleitungserscheinungen hängen am engsten mit dem allgemeinen mechanischen Problem des Kristalls zusammen, welches offenbar bei den supraleitenden Kristallen besondere Komplikationen aufweisen wird. Eine rein elektrische quantitative Theorie der Supraleitung ist also nicht zu erwarten.

Zusammenfassung.

Für eine qualitative Erklärung der Supraleitungserscheinungen genügt die Annahme einer fast vollbesetzten Energiezone im Wellenzahlraum.

Diese Annahme führt auch zum Tuynschen Gesetz für den Schwellenwert des magnetischen Feldes. Bei der numerischen Auswertung der Tuynschen Konstanten entstehen aber Schwierigkeiten, welche auf eine Abflachung des Energiegefälles in der Nähe des Zonenrandes hinweisen.

Weitere Schwierigkeiten bei der Abschätzung des Einflusses mechanischer Deformationen auf den Sprungpunkt zeigen, daß ein Ersatz der Wirkung der Wärmebewegungen durch statischen Einfluß nicht gestattet ist.

Endlich wird auf die Unmöglichkeit der Behandlung der Supraleitung ohne gleichzeitiger Behandlung des mechanischen Problems der Kristallstruktur der Metalle hingewiesen.

Objektive für Ultrarot.

Von **H. R. Schulz** in Berlin-Lichterfelde.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. Oktober 1934.)

Grundlagen für die Berechnung dreiteiliger verkitteter Objektive, insbesondere für Ultrarot.

Die Aufgabe, Objektive für Ultrarot oder das kurzwellige Ultraviolett zu berechnen, stößt insofern auf gewisse Schwierigkeiten, als die für das sichtbare Gebiet in ausreichender Zahl vorhandenen Gläser mit verschiedenartigsten optischen Eigenschaften wegen ihrer Durchlässigkeitseigenschaften in den erwähnten Gebieten entweder ganz unbrauchbar werden oder wenigstens nur beschränkt anwendbar sind. Als Ersatz können, wie seit langem bekannt ist, Flußspat, Quarz, Kalkspat sowie Chloride und Bromide der Alkalimetalle benutzt werden, die teilweise bis zum äußersten UV, teilweise bis weit in das Ultrarot hin gute Durchlässigkeit zeigen. Wenn trotzdem eine allgemeinere Verwendung bislang nicht stattgefunden hat[1]), so dürfte der Grund darin zu suchen sein, daß entweder die Beschaffung ausreichend großer, klarer Stücke nur schwer möglich ist, oder daß andere Eigenschaften — Doppelbrechung, Unbeständigkeit der Flächen infolge Angreifbarkeit durch Wasser u. a. — die Verwendung von Spiegeln als günstiger erscheinen ließen.

Solange die Verwendung sich auf seltener auszuführende wissenschaftliche Versuche beschränkte, genügten Spiegel oder einfache Linsen selbst aus wenig beständigem Material, doch dürfte es nicht zu bezweifeln sein, daß besonders für lichtstarke Systeme sphärisch gut korrigierte Objektive den Spiegeln vorzuziehen sind, wenn der Nachteil der geringen Haltbarkeit vermieden werden kann, die empfindlichen Teile also ähnlich wie bei gewissen Mikroskopsystemen schon bekannt, vollständig eingekittet und so der Wirkung der Atmosphäre entzogen sind.

Nach dem Bekanntwerden eines im ganzen in Betracht kommenden Bereiches verwendbaren Kittes konnte demnach die erwähnte Aufgabe genauer gefaßt werden; es mußte untersucht werden, ob und unter welchen Bedingungen vollkommen verkittete Systeme unter Beschränkung auf die geringe Zahl der genügend durchlässigen Substanzen überhaupt möglich

[1]) Cl. Schaefer u. F. Matossi, Das ultrarote Spektrum. Berlin 1930. S. 35. Es wird angegeben, daß als Kennzeichen von Ultrarotspektrographen die Verwendung von Spiegeloptik gelten könne.

sind und welche Öffnungsverhältnisse dabei sich ergeben. Hierbei können ebensowohl Chromate wie auch chromatisch korrigierte Systeme in Frage kommen.

Die allgemeine Behandlung auf Grund der bekannten Seidelschen Formeln zeigt, daß bei Beschränkung auf zwei Materialien, ein inneres empfindliches, wie etwa Steinsalz oder Sylvin, und ein äußeres widerstandsfähiges (Quarz, Flintglas) die Lösung nur für bestimmte Gebiete der optischen Konstanten möglich ist, da sich für die in diesem Fall allein verfügbare Größe, das Verhältnis der Brechkräfte der äußeren abdeckenden Linsen, eine quadratische Gleichung ergibt.

Der Weg zur Ableitung dieser Gleichung ist unmittelbar gegeben. Setzt man für die Brechkräfte der Einzellinsen die Größen F_1, F_2 und F_3 und für die Gesamtbrechkraft bei Vernachlässigung der Dicken 1, so gilt zunächst

$$F_1 + F_2 + F_3 = 1. \tag{1}$$

Führt man nunmehr ein

$$F_2 = 1 - D,$$
$$F_3 = D - F_1,$$

so kann die Achromasiebedingung in der Form

$$D : (1 - D) = -\nu_1/\nu_2, \tag{2}$$

womit die Brechkraft D gegeben sein würde.

Unter Berücksichtigung der Verkittungsbedingungen

$$\left.\begin{aligned} R_2 &= R_1 - F_1/(n_1 - 1), \\ R_3 &= R_1 - F_1/(n_2 - 1) - (1 - D)/(n_2 - 1) \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

würde damit F_1 vollständig bestimmt sein, wenn man ferner die Bedingung stellt, daß sowohl der Öffnungsfehler als auch der Asymmetriefehler beseitigt sein soll. R_1, R_2 und R_3 bezeichnen die reziproken Werte der Krümmungsradien.

Nach einigen Umformungen ergibt sich für F_1 eine quadratische Gleichung, deren Koeffizienten Funktionen von n_1, n_2 und dem Verhältnis der ν-Werte sind. Für die Festlegung der Existenzbereiche reeller Lösungen ist es ratsam, zunächst unter Benutzung der angegebenen Gleichungen (1) bis (3) die Seidelsche Beziehung S (2) zur Berechnung von R_1 zu benutzen, für das sich ergibt:

$$R_1 = \frac{F_1[(D-1)(n_1^2 - n_2^2)] + D^2 n_2 (n_2 - n_1) + D(n_2 - n_1) n_2 (n_1 - 1) + n_1 n_2^2 (n_1 - 1)}{(n_2 - n_1)(n_1 - 1)(n_2 - 1) D + n_1 (n_1 - 1)(n_2^2 - 1)}.$$

Die nunmehr gefundenen Werte R_1 werden in die Gleichung $S(1)$ eingesetzt, woraus die Gleichung für F_1 folgt.

Für eine Reihe hypothetischer Gläser findet man so:

$n_1 = 1{,}5;\ n_2 = 1{,}55;\ D = +2.$

$$1{,}0134\,F_1^2 - 2{,}1424\,F_1 - 1{,}4251 = 0.$$

$n_1 = 1{,}5;\ n_2 = 1{,}60;\ D = +2.$

$$2{,}0293\,F_1^2 - 3{,}9284\,F_1 - 0{,}6657 = 0.$$

$n_1 = 1{,}5;\ n_2 = 1{,}65;\ D = +2.$

$$2{,}8027\,F_1^2 - 5{,}5773\,F_1 - 0{,}2740 = 0.$$

$n_1 = 1{,}5;\ n_2 = 1{,}70;\ D = +2.$

$$3{,}4500\,F_1^2 - 5{,}6487\,F_1 - 0{,}1281 = 0.$$

Hieraus ergeben sich folgende Lösungen:

$n_1 = 1{,}5;\ D = +2.$

$n_2 = 1{,}55,$	$F_1 = -0{,}531\,54,$	$F_1' = +2{,}645\,6,$
$n_2 = 1{,}60,$	$F_1 = -0{,}200\,38,$	$F_1' = +2{,}136\,2,$
$n_2 = 1{,}65,$	$F_1 = -0{,}047\,97,$	$F_1' = +2{,}038\,7,$
$n_2 = 1{,}70,$	$F_1 = -0{,}022\,37,$	$F_1' = +1{,}659\,7.$

Es mag hier bemerkt werden, daß in diesen Ausdrücken gleichzeitig die Lösung der Aufgabe liegt, diejenige Kombination von Brechungsexponenten zu finden, bei der ein zweilinsiges System noch verkittet werden kann, wenn Erfüllung der Forderungen $S(1)$ und $S(2)$ verlangt wird. Dies ist der Fall, wenn $F_1 = D$ oder $F_1 = 0$ wird.

Die Ermittlung der Krümmungen bzw. der Radien nach Gleichung (3) läßt erkennen, daß bei größerer n-Differenz, wie zu erwarten, ein recht großes Öffnungsverhältnis erreicht werden kann. Als Anhaltspunkt seien die Krümmungen R_1 bis R_4 für die zweite Gruppe der Wurzeln F_1 gegeben.

$n_1 = 1{,}5;\ D = 2.$

	$n_2 = 1{,}55$	$n_2 = 1{,}60$	$n_2 = 1{,}65$	$n_2 = 1{,}70$
R_1	$+1{,}6546$	$+1{,}6728$	$+1{,}6657$	$+1{,}8107$
R_2	$-3{,}6367$	$-2{,}5997$	$-2{,}4103$	$-1{,}5087$
R_3	$-1{,}8185$	$-0{,}9330$	$-0{,}8718$	$-0{,}0801$
R_4	$-0{,}5273$	$-0{,}4606$	$-0{,}7945$	$-0{,}7607$

Erst bei hohen n-Differenzen sind beide Teile, in die die Positivlinse zu zerlegen ist, positiv.

Um auch den Einfluß der Dispersionen hervortreten zu lassen, sind weiterhin die Beziehungen für wachsende Werte von D ermittelt worden; dabei wurde gefunden:

$n_1 = 1{,}5; \quad n_2 = 1{,}55.$

$$D = 2{,}00 \qquad 1{,}0134\,F_1^2 - 2{,}1424\,F_1 - 1{,}4251 = 0,$$
$$D = 2{,}25 \qquad 1{,}3910\,F_1^2 - 2{,}9567\,F_1 - 0{,}8297 = 0,$$
$$D = 2{,}50 \qquad 1{,}6824\,F_1^2 - 4{,}1020\,F_1 + 0{,}022 = 0.$$

Danach sind auch bei Übergang zu größeren Werten von D und kleiner n-Differenz Fälle möglich, in denen eine zweiteilige verkittete Linse die Bedingungen $S\,(1)$ und $S\,(2)$ erfüllt: Erhöhung der Werte von D wirkt in gleichem Sinne wie die Erhöhung der n-Differenz. Daß diese Folgerung allgemein gilt, zeigt die Beziehung für $n_1 = 1{,}5$; $n_2 = 1{,}7$; $D = 2{,}5$.

$$F_1 = +\,0{,}379\,58; \quad F_1' = +\,2{,}046\,24.$$

$$R_1 = +\,1{,}7459, \qquad R_1' = +\,2{,}7366,$$
$$R_2 = -\,2{,}3466, \qquad R_2' = +\,1{,}9774,$$
$$R_3 = -\,0{,}2037, \qquad R_3' = +\,4{,}1203,$$
$$R_4 = -\,1{,}1112, \qquad R_4' = -\,0{,}1225.$$

Soll ein möglichst großes Öffnungsverhältnis erzielt werden, so muß D klein, die n-Differenz dagegen groß werden. Die erste Bedingung heißt nichts anderes, als daß für lichtstarke Systeme auch eine große v-Differenz erwünscht ist.

Der zweite Grenzfall, für den n_1 groß, n_2 hingegen klein ist, führt zu ähnlichen Ergebnissen.

Setzt man $n_1 = 1{,}7$, $n_2 = 1{,}5$, wird bei

$$D = -\,0{,}5 \qquad 4{,}6730\,F_1^2 + 2{,}6962\,F_1 - 1{,}7402 = 0,$$
$$D = -\,0{,}6 \qquad 3{,}9721\,F_1^2 + 4{,}2314\,F_1 - 1{,}4756 = 0,$$
$$D = -\,0{,}7 \qquad 5{,}3852\,F_1^2 + 4{,}7758\,F_1 - 1{,}1503 = 0.$$

Die zugeordneten hypothetischen Formen sind in Fig. 1 dargestellt.

Es würde also allgemein die Folgerung berechtigt sein, daß in dem verfügbaren Brechungsexponentenintervall dreiteilig verkittete Linsen aus zwei Substanzen hergestellt werden können, die ziemlich hohen Ansprüchen an Korrektion genügen, wobei Öffnungsverhältnisse von 1 : 2 durchaus im Bereich der Möglichkeit liegen. An Stelle der bisher fast ausschließlich gebrauchten Spiegel, bei denen die sphärische Korrektion häufig, namentlich bei größerem Öffnungsverhältnis, auf Schwierigkeiten stößt, können somit Systeme verwendet werden, die unter Benutzung von Steinsalz und ähnlichen empfindlichen Stoffen hergestellt werden.

Als Beispiel möge noch die Korrektion für einen Flint-Steinsalz-Achromaten gegeben sein.

Flint-Steinsalz-Flint-Achromat. Wellenlänge 15520 Å.

Einfallshöhe	Schnittweiten	Brennweiten	Einfallshöhe	Schnittweiten	Brennweiten
0,0	0,901 65	1,009 27	0,20	0,902 36	1,007 37
0,10	0,900 14	1,007 44	0,25	0,915 43	1,016 33
0,15	0,899 68	1,006 72			

Bis zu einem Öffnungsverhältnis von 1 : 2,25 ist demnach die Korrektion als befriedigend anzusehen und sie bleibt es auch in dem Intervall 9033 bis 20000 Å. Die Prüfung solcher von der Firma Halle Nachf., Steglitz, ausgeführten Objektive, die wegen der Durchlässigkeit des der genannten Firma geschützten Kittes auch im UV verwendbar sind, hat gezeigt, daß die theoretischen Erwartungen voll erfüllt werden. Freilich ist zu beachten, daß die chromatische Korrektion nur innerhalb begrenzter Bezirke durchführbar ist, wenn man nicht zu gleichzeitiger Verwendung mehrerer Substanzen übergehen will. Ursache des eigenartigen Verhaltens aller SiO_2-haltigen Substanzen im UR dürfte die Nähe der Absorptionsbanden der Kieselsäure im UR sein.

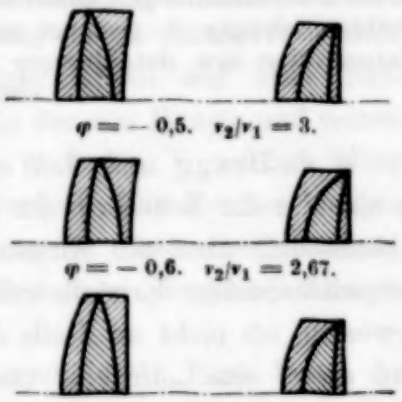


Fig. 1. Hypothetische Formen dreiteiliger korrigierter Objektive $n_1 = n_3 = 1{,}7;\ n_2 = 1{,}5$.

Zusammenfassung. Unter Verwendung eines neuen weitgehend durchlässigen Kittes gelingt es, chromatisch und sphärisch gut korrigierte Systeme für UR herzustellen, wenn man die in unverkittetem Zustand nicht haltbaren Substanzen Steinsalz, Sylvin u. ä. neben den schon bekannten (Quarz, schweres Flint) heranzieht.

Notiz zur Strukturbestimmung nach der Fouriermethode.

Von **Alfred Hettich** in München.

(Eingegangen am 30. Oktober 1934.)

Es wird gezeigt, daß die Möglichkeit einer „direkten" Analyse von Kristallstrukturen, wenn auch nicht allgemein, so jedoch für eine gewisse, nicht unbeträchtliche Gruppe genau charakterisierbarer Substanzen besteht. Es wird darauf hingewiesen, daß auf Grund der entwickelten Überlegungen Kristallstrukturuntersuchungen denkbar sind, die — unter Umkehrung der bisherigen Problemrichtung — geeignet sein dürften, für die *chemische* Erkenntnis von Naturstoffen usw. detailliertere Aufschlüsse zu liefern als alle bisherigen nichtchemischen Befunde.

W. L. Bragg und J. West haben vor nunmehr fast sechs Jahren in einer in der Zeitschrift für Kristallographie erschienenen grundlegenden Abhandlung über die Anwendung des Fourierschen Prinzips auf die intensitätsmäßige Kristallstrukturbestimmung die brennende Frage[1]) aufgeworfen, ob nicht an Stelle des „tastenden" Verfahrens (method of trial and error) eine „direkte" (zielstrebige) Form der Analyse denkbar sei. Die Autoren sahen sich zur *Verneinung* dieser Frage gezwungen durch die Tatsache, daß das uns bekannte Experiment — die Beugung der Röntgenstrahlen am Kristall — über die *Phasen* der Beugungsstrahlen nichts aussagt. Bragg und West pointieren das durch den — für ihre weiteren Betrachtungen fruchtbaren — Vergleich mit der günstigeren Situation, in der wir uns beim Sehen durch ein Mikroskop befinden[2]). In der bekannten von Abbe für das Auflösungsvermögen eines Mikroskops gegebenen Theorie sind für das hier ja von selbst zustande kommende Vergrößerungs*bild* die Phasen, d. h. die genauen Ausgangsorte der verschiedenen Ordnungen der vom Objekt gestörten Lichtwellen, wesentlich.

Die nach Bragg mögliche Leistung der Strukturanalyse steht jedoch nicht so ungünstig, daß wir über die Phasen überhaupt ununterrichtet wären, vielmehr steht sie *zwischen* diesem Fall und dem Idealbilde eines zum optischen Falle vollkommen analogen „Konstitutionsmikroskops". Die normalerweise vorhandenen Symmetrieeigenschaften der Raum-

[1]) W. L. Bragg u. J. West, ZS. f. Krist. **69**, 118, 1929; siehe besonders das Kapitel „Is a direct method of analysis possible?", dortselbst S. 143. — [2]) Siehe auch W. L. Bragg, ebenda **70**, 478, 1929.

gruppen schränken nämlich die Phasenmöglichkeiten ein. Ein Symmetrieelement gilt ja nicht nur für die Dichtefunktion des Raumes — die „Struktur" —, sondern ebenso auch für jede einzelne der Sinusfunktionen, durch deren Superposition sich die Dichtefunktion ergeben soll. Daher muß auf den Ort eines Symmetrieelementes auch eine symmetrische Stelle im System der Sinusfunktionen treffen. Für solche einzelne Sinusfunktionen, deren Normalrichtung[1]) durch die Symmetrieoperation *invertiert* wird, bedeutet das, daß die Sinusfunktion selbst am Orte des Symmetrieelementes eine symmetrische Stelle hat. Die Funktion Sinus hat nun ganz bestimmte symmetrische Stellen: die Maxima und Minima, beide nicht identisch für den Zweck der Fourieranalyse. Somit läßt sich das Problem der Hinzubeschaffung der Phasen, soweit der invertierende Einfluß der Symmetrieelemente reicht, zurückführen auf eine Entscheidung über *Vorzeichen*. Es geschieht dies in der von Bragg und seinen Mitarbeitern befolgten Methodik einfach so, daß die Vorzeichen einer *vorläufig aufgestellten Struktur* entnommen werden. Die Fourier-Analyse ist daher nur eine Bestätigung und Verfeinerung der „tastenden" Analyse. Diese Tatsache scheint zur Verneinung der Idee einer „direkten" Analyse zu zwingen.

Sind jedoch damit alle Möglichkeiten erschöpft? Eine Seite des Problems ist bisher so gut wie ohne Beachtung geblieben: Es muß nämlich zwischen den Vorzeichen der Sinusfunktionen und den Anhäufungen der beugenden Materie ein bestimmter Zusammenhang bestehen. Die Aufgabe, eine periodische Dichtefunktion des (dreidimensionalen) Raumes — eben die gitterhafte Struktur — durch Sinusfunktionen darzustellen, führt bekanntlich auf (planwellenförmige) Fourierkomponenten, deren Periode und Lage im Raum den rationalen Gitterebenen entspricht, deren Amplitude und Phase dagegen eine reine Angelegenheit des Streuvermögens und der genaueren Lagen der Materie im Gitter („Parameter") ist. Man kann zwar nun nicht erwarten, daß auf die Maxima jeder beliebigen periodischen Dichtefunktion nur *Plus*amplituden der zusammensetzenden Sinusse treffen dürften. Denn eine genügend starke Anhäufung beugender Materie in einiger Entfernung davon kann die Amplituden für *einzelne* Wellen durchaus ins Negative kehren. Nun ist aber der Sonderfall denkbar, daß an einem bestimmten Punkte einer Kristallstruktur ein so mächtiges

[1]) Es handelt sich um Funktionen des dreidimensionalen Raumes, die nach einer Richtung — gleichbedeutend mit der Normalen eines Paketes ebener Wellen — sinusförmig veränderlich, in den Richtungen senkrecht dazu konstant sind.

Dichtemaximum vorhanden ist, daß der Einfluß der übrigen Materie demgegenüber für eine Änderung des Vorzeichens nicht mehr in Betracht kommt. Tritt hier noch die entsprechende Symmetriebedingung hinzu, etwa diejenige eines Symmetriezentrums, so ist bewiesen, daß bei einer derartigen Spezialstruktur am Orte der genannten Dichteanhäufung — etwa demjenigen eines besonders schweren Atoms — nur positive und symmetrische Amplituden, also Maximumstellen der Sinusfunktionen vorkommen können, d. h.: die Phasen sind dann überhaupt bekannt. *Die Struktur einer der in Rede stehenden Spezialsubstanzen ist also auf Grund rein röntgenographischer Feststellungen durch eine eindeutige Fourier-Rechnung konstruierbar, mit anderen Worten: Es ist, wenn auch nicht überall, so doch bei Substanzen, die die genannten Voraussetzungen erfüllen, eine „direkte" Analyse im Sinne der Braggschen Problemstellung in der Tat möglich.*

Es darf an dieser Stelle nicht unberücksichtigt bleiben, daß die Grundidee dieses Gedankenganges schon früher, wenn auch nicht in allgemeiner Form, verwendet worden ist, nämlich von West[1]), anläßlich einer Strukturbestimmung von Kaliumdihydrophosphat (KH_2PO_4). Die dortige prinzipielle Sachlage deckt sich allerdings nicht vollkommen mit der hier geschilderten, die Behandlung des Westschen Falles kann vielmehr als eine vielleicht sehr wichtige Erweiterung der Möglichkeiten aufgefaßt werden.

Es ist sicherlich nicht müßig, allgemein die Frage zu stellen, ob in ausgedehnterem Maße Beispiele der bezeichneten Spezialsubstanzen gefunden oder nötigenfalls konstruiert werden können. Die nähere Betrachtung zeigt, daß dies nicht gar so schwer sein dürfte. So werden sich unter dem allgemeinen Deckbegriff der Kombination organischer Verbindungen mit irgendeinem schwereren Element Beispiele befinden. Denn die „organischen" Atome Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff haben ein geringes Streuvermögen und werden wegen ihrer räumlich verteilten Lage beugungsoptisch nicht stark zusammenwirken, so daß für das hinzuzufügende Element sogar eine verhältnismäßig niedrige Ordnungszahl genügen wird, um das Vorwiegen seiner Streukraft zu garantieren. In erster grober Näherung ist hierfür die Bedingung die, daß die Summe der Ordnungszahlen der übrigen Atome kleiner sein muß als die Ordnungszahl des schweren Atoms; hierbei sind aber die strukturfaktormäßigen Verhältnisse noch nicht ausgenutzt, deren Kenntnis in jedem Einzelfalle die erlaubte untere Grenze für die Ordnungszahl des schwereren Elements noch

[1]) J. West, ZS. f. Krist. **74**, 306, 313ff., 1930.

sehr herabsetzen wird. Chemische Voraussetzungen im eigentlichen Sinne sind nicht gemacht; es besteht deshalb also keine Einschränkung dafür, durch irgendwelche Mittel ein schweres Element in den Kristallverband hineinzubringen: die Kombination muß nicht in einer *chemischen* Bindung bestehen. Allerdings ist eine indirekte chemische, nämlich stöchiometrische Einschränkung zu folgern aus den Symmetrievoraussetzungen. Das schwerere Atom muß sich am Orte eines Symmetriezentrums oder einer geradzähligen Achse befinden und außerdem darf seine Beugungswirkung für die interessierenden Röntgenreflexe nicht durch Interferenz wegfallen, d. h. es darf in der Elementarzelle nur *einmal* enthalten sein. Die daraus abzuleitenden Forderungen sind aus den Zähligkeitsbeziehungen zu entnehmen. Unter Zusammenfassung des Vorangegangenen kann man sagen, daß man günstig wählen wird, wenn man etwa Salze organischer Säuren mit vorzugsweise *zwei*wertigen Schwermetallen ins Auge faßt, oder Additionsprodukte von Amiden an Quecksilberchlorid u. ä. Hat man nun einen kristallisierten Körper in Händen, von dem man hofft, daß man ihn nach dem hier erörterten Prinzip analysieren können wird, so ist zunächst zu prüfen, ob die oben formulierten Voraussetzungen bezüglich des Vorwaltens der Streukraft des schweren Atoms, dessen einmaligen Vorhandenseins in der Elementarzelle und dessen Lage am Orte eines geeigneten Symmetrieelements zutreffen. Diese Vorprüfung ist unter Einbeziehung der chemischen Elementaranalyse mit Hilfe sonst rein röntgenographischer Kriterien durchführbar.

Zur Veröffentlichung dieser Überlegungen glaubt sich der Verfasser trotz der zitierten Arbeit von West vor allem aus folgendem Grunde berechtigt: Es ist notwendig, darauf hinzuweisen, daß unter allgemeinem Blickpunkt die Aussicht besteht, zwar nicht beliebige Kristallgitter, aber vielleicht die Strukturen glücklich gewählter Derivate von Naturstoffen noch unaufgeklärter chemischer Konstitution dem Verfahren der direkten Analyse zu unterwerfen. Das Wichtige der so aufzugreifenden, mit dem technischen Rüstzeug der Fourier-Analyse zu bewältigenden Aufgabe wird in der Umkehrung der bisherigen *Problemrichtung* begriffen sein: man wird nicht chemische Informationen für Kristallstrukturbestimmungen gebrauchen, man wird überhaupt nicht das Gewicht auf die Lösung der Kristallstruktur eines *bestimmten* Körpers legen, sondern durch chemisch-präparatives Probieren nach einem chemisch nicht zu entfernten Derivat suchen, welches im Verhältnis zur Muttersubstanz die „analysierbare Form" darstellt. Ist es einmal gelungen, Bilder der Dichtefunktion von der Deutlichkeit, wie sie in neuerer Zeit von den Mitarbeitern Braggs

für Duren, Naphthalin, Anthracen usw.[1]) gewonnen wurden, für das analysierbare Hilfsderivat zu erzielen, so dürften zweifellos weitgehende Schlüsse auf dessen chemischen Aufbau und damit auch auf die Konstitution der Muttersubstanz zulässig sein. Es sei hinzugefügt, daß eine derartige Indienststellung der Kristallstrukturanalyse für die Zwecke der chemischen Forschung nicht unwesentlich abhängen wird von den uns zur Verfügung stehenden praktischen Verfahren der projektiven Darstellung. In diesem Zusammenhange sei auf ein vom Verfasser a. a. O.[2]) beschriebenes fourieranalytisches Projektionsverfahren hingewiesen, welches beliebige inselmäßige Bestandteile einer Kristallstruktur ohne die bisher hinderliche Überdeckung durch davor und dahinter befindliche Teile abzubilden erlaubt.

München, den 27. Oktober 1934.

---

[1]) K. Lonsdale, Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 536, 1926; J. M. Robertson, ebenda **140**, 79, 1933; **142**, 659, 674, 1933; L. W. Pickett, ebenda **142**, 333, 1933. — [2]) Erscheint demnächst in der ZS. f. Krist.

Die Absorption der γ-Strahlen des Radiums in radioaktiven Salzen.

Von **F. Běhounek** in Prag.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Oktober 1934.)

Es wurde die Absorption der γ-Strahlen des RaC in einer Anzahl Verbindungen gemessen und die Beziehung zwischen dem Wert des Absorptionskoeffizienten und der Anzahl der Elektronen in 1 cm³ bei gegebener Versuchsanordnung gefunden. Eine ähnliche Beziehung wird aus den Kohlrauschschen Werten auch für Elemente abgeleitet. Die Empfindlichkeit der Ionisations-Absorptionsmessungen in bezug auf die Klein-Nishinasche Formel wird diskutiert. Die praktische Bedeutung der abgeleiteten Beziehungen für die Berechnung der Korrekturen bei Messungen radioaktiver Präparate wird an einigen Beispielen gezeigt.

1. Einleitung. Bei Eichmessungen großer Radiumpräparate wurde oft festgestellt, daß bei einer Aufteilung des großen Präparates in Teilpräparate deren Summenwert stets größer ist als der Wert für das ursprüngliche, noch ungeteilte Präparat, worauf bereits in einer früheren Arbeit hingewiesen wurde[1]). Dabei wird der Radiumstandard selbstverständlich von gleicher Größenordnung wie das gemessene Präparat gewählt.

Von den konkreten Fällen sei der folgende angeführt: Der Standard enthielt 113,15 mg Ra-Element in Form von Radiumchlorid mit nur ungefähr 2% Bariumchlorid und das gemessene Präparat 185,2 mg Ra-Element in 268,4 mg Salz, d. i. 22% Bariumchlorid. Dies Präparat wurde durch Wägung in acht kleinere Präparate mit 17,8 bis 35,1 mg Ra-El.-Gehalt aufgeteilt. Die Teilpräparate wurden mit einem Standard von 25,1 mg Ra-El.-Gehalt (von derselben Konzentration wie der große Standard) gemessen und ihre Summe ergab einen um 1,4% größeren Wert als den Wert des ursprünglichen Präparates. Da nun die Genauigkeit der Messung mindestens 0,5% betrug, war aus diesen beschriebenen, beim Unterteilen großer Präparate in stets gleichem Sinne beobachteten Abweichungen zu schließen, daß es sich um einen systematischen Fehler handeln wird, der vermutlich auf die Unterschätzung des Einflusses der inneren Absorption der γ-Strahlen des RaC im Salz selbst zurückzuführen ist.

Eine theoretische Formel für die innere Absorption der γ-Strahlen wurde von Thirring und v. Schweidler[2]) für den Fall angegeben, daß

[1]) F. Běhounek u. O. Koblic, Phys. ZS. **33**, 376, 1932. — [2]) H. Thirring, ebenda **13**, 266, 1912; E. v. Schweidler, ebenda **13**, 453, 1912.

die radioaktive Substanz eine Kugel mit dem Radius R bildet und den Absorptionskoeffizienten μ hat. Das Verhältnis des gemessenen Wertes des Ionisationsstromes I zum wirklichen Wert I_0 wird gegeben durch die Gleichung:

$$I/I_0 = 1 - \tfrac{3}{4}\mu R + \tfrac{4}{10}\mu^2 R^2 - \tfrac{1}{6}\mu^3 R^3 + \cdots \quad (1)$$

Die Autoren nehmen ohne nähere Begründung das μ mit $0{,}044\,\mathrm{cm}^{-1}$ an und geben an, „dieser Wert für μ gelte für γ-Strahlen und Schichten von der scheinbaren Dichte $d = 1{,}3$".

Wurde nun diese Formel auf die oben angeführten Fälle angewandt, und zwar stets sowohl auf den Standard als auch auf das gemessene Präparat, so ergaben sich Unterschiede zwischen I_0 und I von 0,5 bis 0,7%, also wesentlich niedriger als die beobachteten Abweichungen. Es ist ersichtlich, daß die Werte μ und d in der Thirring-v. Schweidlerschen Gleichung nicht konstant sein können, weil sie von der Konzentration des Radiumsalzes abhängig sein müssen, und daß ferner die in der Gleichung benutzten Werte für die Mehrzahl der Präparate — auch für diejenigen von ziemlich geringer Konzentration des Radiumsalzes — offenbar zu niedrig sind. So wurde z. B. für den großen Standard (mit 113 mg Ra-El.-Gehalt) eine scheinbare Dichte des Salzes mit $2{,}2 \pm 0{,}2$ berechnet, also bedeutend höher als 1,3. Andererseits geben Owen und Fage[1]) für $\varrho = 1{,}58\,\mathrm{g/cm^3}$ ($BaCl_2$) den Massenabsorptionskoeffizienten μ/ϱ mit 0,053 an, woraus folgt, daß $\mu = 0{,}084\,\mathrm{cm}^{-1}$ wäre, also bedeutend höher als der Wert nach Thirring-v. Schweidler[2]).

Schließlich ist zu berücksichtigen, daß der Wert μ für die innere Absorption der γ-Strahlen sich mit der Härte der gemessenen γ-Strahlung verändern wird und daß er somit bei der Anwendung als Korrektur für den gemessenen Radiumgehalt vom Filter beeinflußt wird, das zwischen das Präparat und die Ionisationskammer gelegt wird.

2. Messung der Absorption der γ-Strahlen. Die Einleitung zeigt, daß die bisherigen Werte für die innere Absorption der γ-Strahlen des RaC in Radiumsalzen nicht ausreichend sind. Es wurde somit eine Reihe von Messungen an verschiedenen Salzen vorgenommen, um die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten μ von der Dichte des Salzes d zu ermitteln.

Verwendet wurde eine zweifache Apparatur; für die Messung der Absorption der γ-Strahlen in dünnen Schichten war es die schon früher

[1]) E. A. Owen u. W. E. Fage, Proc. Phys. Soc. London (A) **34**, 27, 1921. — [2]) Die direkten Werte von μ, welche Owen und Fage in Tafel IV für $BaCl_2$, $BaSO_4$ und $BaCO_3$ angeben, sind unrichtig und müssen mit Hilfe des Massenabsorptionskoeffizienten und der spezifischen Masse ϱ korrigiert werden.

angegebene[1]), die nur durch eine Kompensationseinrichtung ergänzt wurde. In dieser Apparatur ist das Radiumpräparat durch einen Bleiblock von 13 cm minimaler Dicke abgeschirmt und sendet seine Strahlung durch einen senkrechten Kanal von 195 mm Länge und 21 × 21 mm² Querschnitt. Auf diesem Kanal steht ein zylindrisches Messinggefäß, in welches ein zweites Gefäß verschiebbar eingepaßt ist. In den Zwischenraum wird das Salz eingepreßt, dessen Absorptionskoeffizient zu messen ist. Die Dicke der Schicht entspricht dem jeweiligen Abstand der Oberkante des inneren von der des äußeren Gefäßes. Nach Durchgang durch das Salz tritt die γ-Strahlung in eine zylindrische Ionisationskammer von 3 Liter Rauminhalt. Ihre gesamte Filtration (mit Ausnahme der Absorption im Salz) ist einer Bleischicht von 1,1 cm Dicke gleichwertig. Der Ionisationsstrom wird mit einem Wulfschen Einfaden-Elektrometer durch den Kompensationsstrom gemessen, der in der einen Elektrode eines Moulinschen Kondensators induziert wird, dessen zweite Elektrode mit dem Läufer eines Schiebewiderstandes verbunden ist, der einen Akkumulator von 2 Volt kurzschließt. Das Elektrometer dient somit nur als Nullindikator; der Kompensationsstrom und somit auch der gemessene Strom ist gegeben durch den Ausdruck:

$$i = \frac{V \cdot c}{t}.$$

Hierin bedeutet V die Spannung der Stromquelle, c den Influenzkoeffizienten des Moulinschen Kondensators und t die Zeitdauer der Verschiebung des Läufers von einem Ende des Widerstandes zum anderen.

Die Genauigkeit dieser Meßmethode ist zwar wesentlich geringer als die der piezoelektrischen Kompensationsmethode[2]), aber dennoch hat der Mittelwert aus zehn Messungen eine durchschnittliche Genauigkeit von $\pm 1\,\%$, welche im gegebenen Falle in Anbetracht weiterer Fehlerquellen völlig ausreichend ist. Vor der Messung der Absorption, wo das Radiumpräparat noch nicht in dem Bleiblock untergebracht war, wurde die normale Streuung unter Verwendung einer kleinen Ionisationskammer und der β-Strahlung eines kleinen Radiumpräparates nach Möglichkeit dauernd auskompensiert.

Mit Rücksicht auf den engen Kanal, durch welchen das die Absorptionsmasse durchdringende Büschel γ-Strahlen beschränkt worden war, mußte ein Radiumstandard von 47,1 mg Ra-El.-Gehalt verwendet werden. In

---

[1]) F. Běhounek, ZS. f. Phys. **79**, 583, 1932. — [2]) M. Curie, Die Radioaktivität, I., S. 94, 1912.

einigen Fällen wurde die Absorption in dicken Salzschichten unmittelbar mit einem Wulf-Hessschen Elektrometer gemessen und die erhaltenen Werte den nach der anderen Methode gefundenen angepaßt.

Tabelle 1.

Nr.	Verbindung	ϱ [g/cm³]	$n/cm^3 \cdot 10^{-23}$	μ [cm^{-1}]
1	$C_{10}H_8$ (Naphtalin)	0,503	1,62	0,023
2	$C_6H_{14}O_7$ (Dextrose)	0,564	1,82	0,026
3	ZnO	0,784	2,22	0,031
4	$Th(C_2O_4)_2$	0,560	1,48	0,033
5	CaF_2	0,785	2,29	0,034
6	$BaCO_3$	1,04	2,75	0,040
7	$CaCO_3$	0,975	2,96	0,042
8	H_2O	1,00	3,36	0,046
9	Sb_2S_3	1,28	3,42	0,051
10	$KHSO_4$	1,36	4,11	0,058
11	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	1,47	4,35	0,062
12	$NaCl$*	1,60	4,48	0,062
13	$Bi_2(SO_4)_3$	1,25	3,33	0,065
14	$Na_2U_2O_7$	1,54	3,86	0,070
15	$BaSO_4$	1,77	4,80	0,070
16	$BaCO_3$*	1,94	5,12	0,070
17	$Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$ (Bleiacetat), Kristalle	1,41	3,92	0,071
18	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	2,04	5,58	0,077
19	$Th(SO_4)_2$	1,51	4,01	0,082
20	Bleiacetat, Pulver	1,78	4,95	0,092
21	BaO	2,59	6,55	0,093
22	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$*	2,53	6,91	0,095
23	$BaSO_4$*	2,66	7,18	0,102
24	Bleiacetat, Gemisch	2,00	5,40	0,103
25	BaO*	3,04	7,67	0,104
26	Bi_2O_3	2,21	5,70	0,105
27	PbO_2	2,60	6,45	0,122
28	$PbSO_4$	2,59	6,73	0,136
29	$PbCl_2$	2,71	6,84	0,147
30	PbO	3,08	7,51	0,154
31	$HgCl_2$	3,20	8,15	0,178
32	Pb_3O_4	3,36	8,25	0,187
33	U_3O_8	3,88	9,50	0,241

Für jedes Material wurde die ganze Absorptionskurve aufgestellt, zum Unterschied von Owen-Fage, die nur einen einzigen Punkt festgelegt hatten. Mit Rücksicht auf die verhältnismäßig geringe Genauigkeit bei der Messung der Dicke der Schicht erweist sich dieser Vorgang als notwendig.

Die logarithmischen Werte der Stromstärke, dargestellt als Funktion der absorbierenden Schicht, gehen bei allen Materien — mit Ausnahme der leichtesten — schon bei unscheinbaren Dicken in eine Gerade über;

ein Beweis, daß bei vorliegender Filtration (1,1 cm Pb) die weichere Komponente der γ-Strahlung des RaC im Verhältnis zur härteren Komponente schon geringe Intensität hat[1]).

Insgesamt wurden die Absorptionsverhältnisse bei 33 Verbindungen durchwegs fester Stoffe — Wasser ausgenommen — durchgemessen. Die zugehörigen Werte der Absorptionskoeffizienten μ, der scheinbaren spezifischen Massen ϱ und der Elektronendichten n, d. i. Anzahl der freien Elektronen in 1 cm^3, sind in Tabelle 1 nach steigenden Werten von μ zusammengestellt.

Die unter Nr. 24 aufgeführte Mischung beider Bleiacetate enthält je einen Gewichtsteil kristallisiertes und einen Gewichtsteil pulverisiertes Bleiacetat, die möglichst homogen gemischt wurden. Die mit Sternchen gekennzeichneten Verbindungen wurden in die Messingzylinder mittels einer hydraulischen Presse komprimiert.

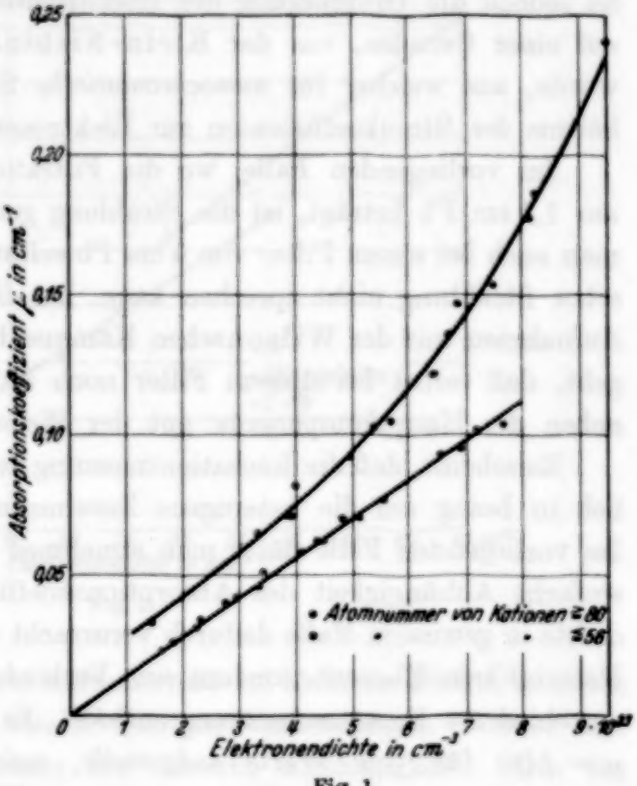


Fig. 1.

3. Diskussion der Ergebnisse. Fehlerquellen. Beim Aufstellen des Diagramms für $\mu = f(\varrho)$ wurde keine verbindende Abhängigkeit gefunden, sondern nur ein allgemeines Ansteigen des Massenabsorptionskoeffizienten μ/ϱ mit steigendem ϱ festgestellt. Hingegen zeigt die Abhängigkeit des μ von der Elektronendichte n ein ganz bestimmtes Bild, wie in Fig. 1 zu sehen ist. Wenn man die Werte von n als Abszissen und die zugehörigen

[1]) Aus Kohlrauschs Arbeit über die Absorption der γ-Strahlen des Radiums (Wien. Ber. **126** [2a], 441, 1917) ist zu entnehmen (aus Fig. 3), daß beim Durchgehen durch eine Bleischicht von 1,1 cm Dicke von der weicheren Komponente der γ-Strahlen des RaC noch etwa 21% der ursprünglichen, noch unfiltrierten Intensität vorhanden sein soll, aber dieser Wert ist bedeutend niedriger als der zugehörige Wert der härteren Komponente.

Werte von μ als Ordinaten aufträgt, so erhält man zwei deutliche Gruppen von Punkten, deren eine sehr annähernd einer Geraden entspricht, während die andere eine Kurve darstellt. Auf der Kurve liegen alle Werte von μ von Salzen, deren Kationen eine höhere Atomzahl als 80 aufweisen; auf der Geraden hingegen befinden sich alle Verbindungen, deren Kationen keine höhere Atomzahl als 56 (Barium) haben.

In Anbetracht der Entdeckung von Chao[1]), welche viele andere Forscher bestätigt haben, daß bei schwereren Elementen zur Absorption bzw. Streuung der γ-Strahlen durch freie Elektronen eine weitere Abschwächung der γ-Strahlung hinzutritt, ist die gefundene Teilung der Absorptionskoeffizienten in zwei Gruppen keine Überraschung. Sonderbar ist jedoch die Gruppierung der Koeffizienten für leichtere Verbindungen auf einer Geraden, was der Klein-Nishinaschen Formel[2]) entsprechen würde, aus welcher für *monochromatische* Strahlungen ein direktes Verhältnis des Streukoeffizienten zur Elektronendichte hervorgeht.

Im vorliegenden Falle, wo die Filtration der γ-Strahlung des RaC nur 1,1 cm Pb beträgt, ist die Strahlung ganz bestimmt heterogen. Daß man auch bei einem Filter von 4 cm Pb selbst bei ThC von monochromatischer Strahlung nicht sprechen kann, hat Skobelzyn[3]) auf Grund von Aufnahmen mit der Wilsonschen Kammer bewiesen, aus welchen hervorgeht, daß selbst bei diesem Filter noch 30% der weichen Komponente neben der Hauptkomponente mit der Wellenlänge 4,7 X vorhanden ist.

Es scheint, daß die Ionisationsmessung der Absorption sehr unempfindlich in bezug auf die heterogene Zusammensetzung der γ-Strahlung ist. Im vorliegenden Falle hätte man annehmen können, daß die festgestellte einfache Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Elektronendichte in gewissem Maße dadurch verursacht werde, weil das absorbierende Material kein Element, sondern eine Verbindung ist und somit Atomkerne verschiedener Zusammensetzung enthält. Es wurde also die Abhängigkeit $\mu = f(n)$ für jene Werte aufgestellt, welche K. W. F. Kohlrausch[4]) bei 28 Elementen unter Verwendung von Filtern von 0,3 bis 1,8 cm Pb gefunden hat (Fig. 2). Es wurden experimentelle Werte μ_1' und die zugehörigen Werte der Dichte ϱ' gewählt. Wie das Diagramm (Fig. 2) zeigt, zerfallen die experimentellen Punkte wiederum in zwei Gruppen, von denen die eine alle Elemente bis zum Tellur ($N = 52$) umfaßt und auch annähernd eine Gerade darstellt. Der zweiten Gruppe, die eine erhöhte Absorption

[1]) C. Y. Chao, Proc. Nat. Acad. Amer. **16**, 431, 1930. — [2]) O. Klein u. Y. Nishina, ZS. f. Phys. **52**, 853, 1929. — [3]) D. Skobelzyn, C. R. **194**, 1568, 1932. — [4]) K. F. W. Kohlrausch, Wien. Ber. **126** [2a], 887, 1917.

aufweist, gehören die Elemente W, Au, Hg und Pb an; ihr Diagramm dürfte anscheinend auch eine Gerade sein, aber es sind zu wenig experimentelle Werte vorhanden, um dies mit Sicherheit behaupten zu können. Eine Ausnahme bei den schweren Elementen bildet das Wismut, welches auf die Gerade der leichten Elemente fiel; aber gerade in diesem Falle ist die experimentelle Ermittlung des μ_1' mit gewissen Schwierigkeiten verbunden, so daß der gefundene Wert keinen Anspruch auf besondere Genauigkeit machen kann.

Ein Beweis für diese Behauptung sind die Koeffizienten μ_2' für die weichere Komponente der γ-Strahlung, welche im gegebenen Falle bei

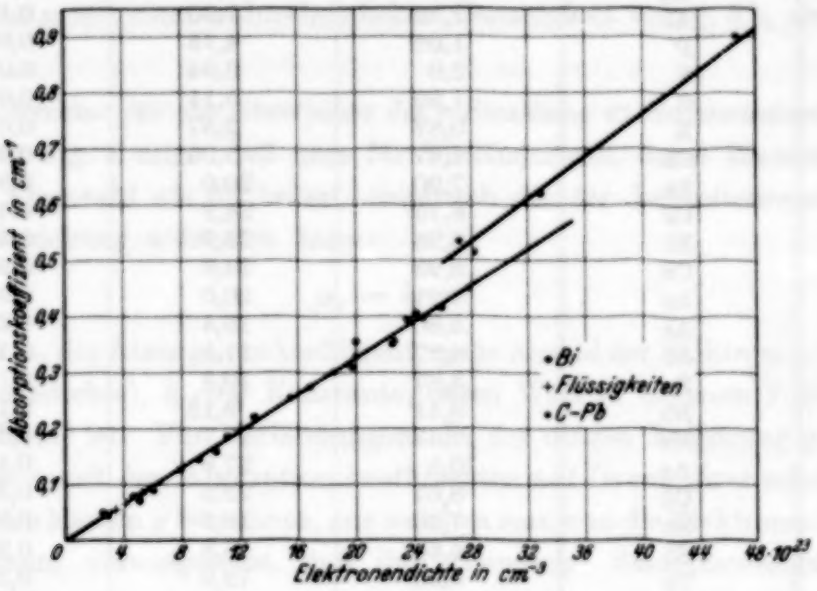


Fig. 2.

größerer Dichte *niedrigere* Werte aufweisen als bei kleinerer Dichte[1]). Auch die Absorptionskoeffizienten zweier flüssigen Verbindungen (Wasser und Glyzerin) folgen ziemlich genau der linearen Abhängigkeit. Die der graphischen Darstellung in Fig. 2 zugrunde liegenden Zahlenwerte sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Es ist bemerkenswert, daß die in Abhängigkeit von n aufgetragenen Werte der Absorptionskoeffizienten μ_2' der weicheren Komponente der γ-Strahlung des RaC mit keinem einfachen geometrischen Gebilde verbunden werden können. Die Verteilung der entsprechenden Punkte ist besonders bei den schwereren Elementen ganz unregelmäßig.

[1]) K. F. W. Kohlrausch, l. c. Tafel 3. Der Autor findet für $\varrho' = 9{,}41$, $\mu_2' = 1{,}678\,\mathrm{cm}^{-1}$ und für $\varrho' = 9{,}78$, $\mu_2' = 1{,}514\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Die gefundene lineare Beziehung zwischen dem Absorptionskoeffizienten und der Elektronendichte bei Elementen mit einer Atomzahl kleiner als 56 — und dies sowohl bei Verbindungen als auch bei den von Kohlrausch gemessenen Elementen — ist wohl eine bemerkenswerte Erscheinung und hat für praktische Berechnungen einen gewissen Wert,

Tabelle 2. (Nach K. F. W. Kohlrausch.)

Nr.	Element	ϱ' [g/cm³]	$n/\text{cm}^3 \cdot 10^{-23}$	μ'_1 [cm^{-1}]
1	C	1,78	5,37	0,087
2	Na	0,97	2,80	0,045
3	Mg	1,69	5,03	0,081
4	Al	2,72	7,90	0,127
5	P	1,62	4,73	0,080
6	S	2,0	6,04	0,091
7	S	1,69	5,11	0,073
8	K	0,87	2,57	0,049
9	Ca	1,67	5,06	0,078
10	Fe	7,90	20,0	0,356
11	Co	8,75	24,2	0,404
12	Ni	8,95	25,9	0,415
13	Cu	8,93	24,6	0,396
14	Zn	7,21	20,0	0,327
15	As	5,80	15,4	0,254
16	Se	4,27	11,1	0,184
17	Zr	3,87	10,3	0,159
18	Nb	3,41	9,13	0,145
19	Mo	7,43	19,7	0,308
20	Ag	10,5	27,8	0,451
21	Cd	8,67	22,5	0,353
22	Sn	7,30	18,5	0,300
23	Sb	6,64	16,8	0,274
24	Te	5,20	12,9	0,222
25	W	11,6	28,2	0,516
26	Au	19,3	46,6	0,901
27	Hg	13,7	33,1	0,621
28	Pb	11,34	27,2	0,535
29	Bi	9,41	22,6	0,355
30	Bi	9,78	23,5	0,399

kann jedoch theoretisch nicht interpretiert werden. Jedenfalls ist sie kein Beweis dafür, daß die verwendete γ-Strahlung monochromatisch ist, und auch die Anwendung der Klein-Nishinaschen Formel würde in beiden Fällen zu absurd niedrigen Werten der Wellenlänge führen[1]).

Die Genauigkeit der Absorptionskoeffizienten hängt in unserem Falle in erster Reihe von der richtigen Bestimmung der Höhe der Salzschicht

[1]) In unserem Falle chemischer Verbindungen wäre $\lambda = 6{,}0$ X, obwohl L. Meitner und H. H. Hupfeld (ZS. f. Phys. **67**, 147, 1931) für ein stärkeres Bleifilter (4,0 cm) eine Wellenlänge von 6,7 X erhalten.

ab. Die Genauigkeit ist um so größer, je stärker die Schicht ist; deshalb wurden als Koeffizienten die aus der Exponentialgleichung $I = I_0 e^{-\mu\chi}$ (χ = Dicke der Salzschicht) abgeleiteten Werte von μ für Schichten stärker als 1 cm gewählt. Bei dieser Schichtdicke kann man bereits mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,5 mm, also $\pm$ 5% messen.

Der bei der Messung der Schichtdicke entstandene Fehler erscheint dann als Fehler in der Bestimmung von μ und n, aber der so im Absorptionskoeffizienten entstandene Fehler geht im entgegengesetzten Sinne wie der Fehler für n, so daß eine gegenseitige Kompensation der Fehler vorliegt. Mit Rücksicht auf diesen Umstand und mit Rücksicht auf die schon erwähnte Genauigkeit der Messung von $\pm$ 1% kann man die Bestimmung des Wertes μ mit einer wahrscheinlichen Genauigkeit von $\pm$ 5% als richtig ansehen.

4. Korrektur für die Absorption der γ-Strahlung in Radiumsalzen. Das Diagramm Fig. 1 zeigt, daß man für Verbindungen, deren Elemente eine kleinere Atomzahl als 56 haben, empirisch die für Ionisationsmessungen gültige Beziehung aufstellen kann:

$$\mu_1 = k \cdot n.$$

Hierin ist μ_1 der Absorptionskoeffizient, n die Anzahl der Elektronen in 1 cm^3 (Elektronendichte), k eine Konstante, deren Wert in unserem Falle gleich $1{,}4 \cdot 10^{-25}$ cm^2 ist. Für Verbindungen, die der obigen Bedingung genügen, kann man somit den Absorptionskoeffizienten auf Grund ihrer scheinbaren spezifischen Massen ϱ berechnen, aus welchen man nun die Elektronendichte n finden kann, vorausgesetzt, daß ihre chemische Zusammensetzung gut bekannt ist.

Für schwere Elemente hat das Diagramm in seinem ersten Teil, d. i. bis ungefähr $n = 7 \cdot 10^{23}$ cm^{-3}, sehr angenähert die Form einer Hyperbel und man kann hierfür die numerische Beziehung aufstellen:

$$\mu_2 = 0{,}01 \sqrt{4{,}32\, N^2 - 10}, \qquad (3)$$

worin $N = n \cdot 10^{-23}$ cm^2 ist.

Auf Grund der Gleichungen (1), (2) und (3) wurden die Korrekturen K (Tabelle 3) für drei Fälle verschiedener Konzentration des Radiumchlorides im Verhältnis zu Bariumchlorid berechnet, wobei K der in Prozenten des wirklichen Radiumgehaltes ausgedrückte Unterschied zwischen dem wirklichen und dem gemessenen Radiumgehalt ist. In die Gleichung (1) (Thirring-v. Schweidlersche Formel) wurden individuelle Werte für μ eingesetzt, wobei in allen Fällen der Halbmesser der vom radioaktiven

Salz gebildeten Kugel mit 0,5 cm gewählt wurde, was dem durchschnittlichen Wert bei größeren Präparaten entspricht.

Nach der ursprünglichen Korrektur von Thirring-v. Schweidler, wo μ und d konstante Größen sind (0,044 cm^{-1} und 1,3), ergibt sich $K' = 1{,}63\,\%$ für alle drei Fälle gleich groß.

Tabelle 3.

$RaCl_2$	$BaCl_2$	ϱ [g/cm³]	$n/cm^3 \cdot 10^{-23}$	μ [cm^{-1}]	K
100	0	2,2	5,48	0,110	4,00
50	50	1,8	4,60	0,077	2,91
0	100	1,4	3,67	0,051	1,88

In der ersten Spalte der Tabelle 3 steht der Gehalt an Radiumchlorid, ausgedrückt in Prozenten des Gesamtgewichtes des Präparates, in der zweiten der Gehalt an Bariumchlorid, ebenfalls in Prozenten des Gesamtgewichtes ausgedrückt; in der dritten Spalte ist die scheinbare spezifische Masse, in der vierten die Anzahl der Elektronen in 1 cm^3, in der fünften der Wert des Absorptionskoeffizienten und in der sechsten die entsprechende Korrektur angegeben.

Bei der Berechnung von μ für die 50%ige Mischung von $RaCl_2$ und $BaCl_2$ wurde der Mittelwert aus beiden zugehörigen Absorptionskoeffizienten μ_1 und μ_2 genommen.

Wie Tabelle 3 zeigt, besteht besonders bei konzentrierten Salzen ein bedeutender Unterschied zwischen K und K'. Es muß bemerkt werden, daß bei der endgültigen Berechnung des richtigen Radiumgehaltes in dem gemessenen Präparat nicht die ganze Korrektur zur Geltung kommt, da auch für den Radiumstandard die entsprechende Korrekturberechnung für die innere Absorption der γ-Strahlung im Salz des Standard selbst vorgenommen werden muß. Jedenfalls ergeben sich endgültig höhere Korrekturwerte als bei der Benutzung der konstanten Werte von μ und d nach der ursprünglichen Formel von Thirring-v. Schweidler.

Prag, St. Radiologisches Institut, Oktober 1934.

Über eine neue Eigenschaft der Strukturanalyse.

Von **N. Seljakow** in Leningrad.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Oktober 1934.)

Der Zusammenhang zwischen der stereographischen Kristallprojektion und der Drehkristallaufnahme. Die Abhängigkeit der Fleckenlage auf der Drehkristallaufnahme von der Kristallage für verschiedene Reflexionswinkel.

Man kann einen einfachen Zusammenhang zwischen der stereographischen Kristallprojektion und ihrer Drehkristallaufnahme aufzeigen.

Dafür betrachten wir einen Fall der Kristallröntgenaufnahme auf einen flachen Film, der senkrecht zum fallenden Röntgenstrahl aufgestellt wird. Der Film wird vor oder hinter den Kristall (wenn man von der Antikathode den Kristall ansieht) gestellt. Der Kristall dreht sich um eine willkürliche Richtung. In der Fig. 1 ist AB die Drehachse, ON die Normale zu der Reflexionsfläche, ϱ der Winkel zwischen der Drehachse und der

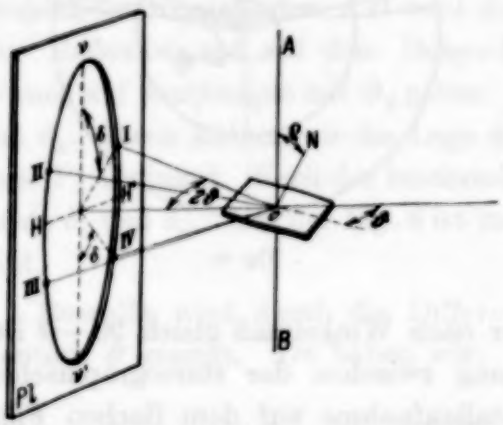


Fig. 1.

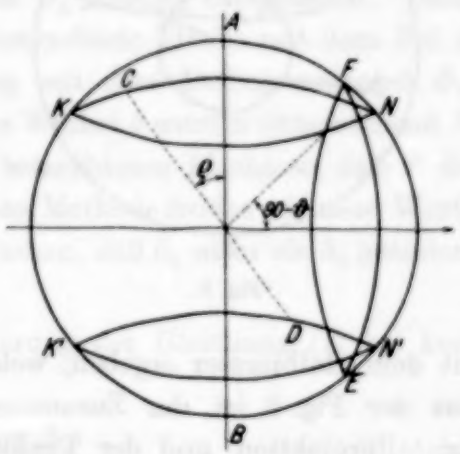


Fig. 2.

Normale zur Reflexionsfläche, ϑ der Reflexionswinkel und δ der auf der Röntgenaufnahme gemessene Winkel, welcher dem Winkel zwischen der senkrechten Richtung VV' auf dem Film und der Richtung von dem Zentralfleck zu dem Fleck von der Reflexionsfläche, gleich ist.

Der Zusammenhang zwischen den Winkeln δ, ϱ und ϑ ist bekannt

$$\cos\delta = \frac{\cos\varrho}{\cos\vartheta}. \tag{1}$$

In der Fig. 2 werden die der Reflexionsfläche genügenden Bedingungen gezeigt.

CD sei die Normale zur Reflexionsfläche. Beim Drehen des Kristalls um AB werden die Enden der Normalen C und D auf der Kugelfläche des Einheitshalbmessers Kreise KN und $K'N'$ beschreiben. Andererseits bildet die Normale zu der Reflexionsfläche mit dem fallenden Strahl den Winkel $90-\vartheta$. Also muß die Normale zur Reflexionsfläche auf derselben Kugelfläche den Kreis FE beschreiben.

Der Schnittpunkt des Kreises FE mit den anderen Kreisen auf der Kugelfläche ist eine Bedingung der Reflexion. Nehmen wir die stereographische Projektion dieser drei Kreise auf die zum einfallenden Strahl senkrechte Fläche, so erhalten wie die Fig. 3, auf der die Punkte C und D die Projektionen der Normale zu einer der Kristallflächen sind. Der kleine Kreis der Figur wird die stereographische Projektion des Kreises FE

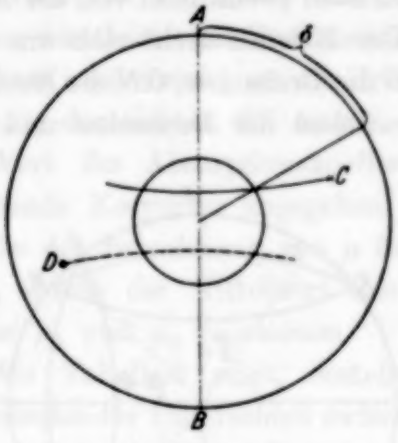


Fig. 3.

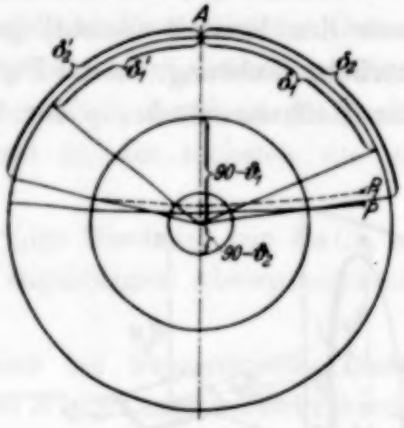


Fig. 4.

mit dem Halbmesser ergeben, welcher nach Winkelmaß gleich $90-\vartheta$ ist. Aus der Fig. 3 ist der Zusammenhang zwischen der stereographischen Kristallprojektion und der Drehkristallaufnahme auf dem flachen Film zu ersehen. Der aus der Röntgenaufnahme erhaltene Winkel δ kann im voraus aus der stereographischen Projektion ermittelt werden. Zu diesem Zweck wird auf dem die stereographische Kristallprojektion enthaltenden Pauspapier aus dem Projektionszentrum, wie aus dem geometrischen Zentrum, ein Kreis mit dem Halbmesser $90-\vartheta$ gezeichnet. Auf derselben Projektion wird die Lage der Drehachse aufgezeichnet. Das Pauspapier wird dann auf ein Wulfsches Netz aufgelegt und die Pole C und D nach den entsprechenden Parallelen bis zum Schnittpunkt mit dem kleinen Kreis versehen.

Die Schnittpunkte werden mit dem Projektionszentrum verbunden und die entsprechenden Geraden bis zum Schnittpunkt mit dem Projektions-

grundkreis verlängert. Der Winkelabstand von der Drehachse bis zum Schnittpunkt wird nach dem Projektionskreis berechnet und ergibt das gesuchte δ[1]). Diese Methode erlaubt die Indizierung der Flecken der Drehröntgenaufnahme durchzuführen. Eine eingehende Beschreibung dieser Methode befindet sich in der Arbeit von N. Seljakow und E. Sows[2]). Mit der graphischen Methode der beschriebenen Art kann man die folgende Aufgabe lösen: wie ändert sich δ bei irgendeiner Änderung ϱ für verschiedene ϑ?

Überhaupt besteht die Änderung der Normallage aus der Änderung der Breite (ϱ = konstant) und der Änderung des Längengrades (der Pol verschiebt sich auf dem großen Kreis über die Punkte A und B). Die Änderungen der Breite können mit der Drehmethode nicht gefunden werden (δ = konstant). Wenn wir aber die Lage der Normale nach dem Meridian ändern, ändern wir damit auch ϱ und δ.

Die Fig. 4 zeigt den Pol P (oder die stereographische Projektion der Normalen auf eine gewisse Fläche) und zwei Kreise, $90-\vartheta_1$ und $90-\vartheta_2$, die dem kleinen und dem großen Werte von ϑ_1 und ϑ_2 entsprechen. Beim Drehen des Kristalls um AB wird die betrachtete Fläche mit dem Pol P eine Reflexion wie auf dem Debye-Ring mit dem Reflexionswinkel ϑ_1, so auch auf demjenigen mit ϑ_2 geben. Die Winkel δ werden entsprechend δ_1 und δ_2. Dann ändern wir die Lage der betrachteten Fläche so, daß P die Lage P_1 annimmt. Nach der beschriebenen Methode finden wir neue Werte für δ: δ_1' und δ_2'. Aus der Fig. 4 ist zu ersehen, daß δ_1 mehr als δ_2 geändert wird.

Dasselbe wird durch die Differenzierung der Gleichung (1) bei konstantem ϑ gezeigt. Da haben wir:

$$\Delta\,\delta = \frac{\sin\varrho\,\Delta\,\varrho}{\sin\delta\cos\vartheta}. \tag{2}$$

Die Änderung von δ ist, was aus der Formel (2) zu ersehen ist,

$$\text{proportional}\ \frac{\mathrm{I}}{\sin\delta\cos\vartheta}.$$

Da $\sin\delta_1'$ kleiner als $\sin\delta_1$ ist und $1/\cos\vartheta$ mit dem Winkel ϑ wächst, wird $\Delta\delta$ mit der Größe von ϑ steigen.

---

[1]) Die graphische Methode der Ermittlung von δ wurde unabhängig von uns von R. Mehl, Trans. Amer. Inst. Min. Metallurg. Eng. 1931, zur Bestimmung der gegenseitigen Orientierung der Phasen γ und δ der Legierung Aluminium — Silber verwendet. — [2]) N. Seljakow u. E. Sows, ZS. f. Kristallogr., 1934.

Jetzt wollen wir einen einzelnen Fall betrachten. Wir haben einen Kupfermonokristall und machen davon eine Röntgenaufnahme nach der Drehmethode in Co K_α. Wenn wir annehmen, daß der Kupfermonokristall derart orientiert ist, daß die Normale zu einer der Würfelflächen mit der Achse des Monokristalls einen Winkel von 87^0 bildet, so werden wir auf dem Photofilm, der sich vor der Probe befindet, einen oder zwei Flecken der Art (200) erhalten, je nach der Anordnung der anderen beiden Würfelflächen in bezug zur Probenachse.

Auf dem Photofilm, der sich hinter dem Monokristall befindet, haben wir dieselbe Würfelfläche, aber mit den Indizes (400). Die Winkel ϑ_1 und ϑ_2 werden in diesem besonderen Falle $29^0\,42'$ und $82^0\,42'$, wenn der Parameter des Kupfers $a = 3{,}60$ Å ist.

Die Tabelle 1 enthält die Werte von δ für die Würfelfläche in der zweiten und vierten Reflexionsordnung für die Werte von $\varrho = 87$, 85, 84^0 und $82^0\,42'$. Aus den aufgeführten Angaben für δ kann man berechnen, daß bei der Änderung von ϱ von 87 bis 85^0 δ sich für (200) ändert um $2^0 30'$, während wir für (400) eine Änderung von 19^0 haben. Die Vergrößerung betrug mehr als das Siebenfache. Bei einer Änderung des Winkels ϱ von 87^0 bis $82^0\,42'$ ändert sich δ für (200) um 5^0 und für (400) um $65^0\,48'$, also haben wir eine Vergrößerung um mehr als das 13fache.

Tabelle 1.

$\vartheta_{200} = 29^0\,42'$		$\vartheta_{400} = 82^0\,42'$	
ϱ	δ	ϱ	δ
87^0	$86^0\,36'$	87^0	$65^0\,48'$
85	84 6	85	46 48
84	83 6	84	35
82 42′	81 36	82 42′	0

Die erwähnte neue Eigenschaft der Röntgenanalyse kann in folgenden Fällen ein Interesse bieten.

1. Bei der von der plastischen Formänderung und der Rekristallisation hervorgerufenen Änderung der Kristallage.

2. Bei der gegenseitigen Orientierung der Phasen, die bei verschiedenen Legierungen und besonders bei der Betrachtung der Natur der Wiedmanstätter Struktur beobachtet wurden.

Zusammenfassung. Es wird gezeigt, daß die Röntgenaufnahmen nach der Drehmethode von der Änderung der Kristallage bei großen Winkeln ϑ (Reflexionswinkel) in stärkerem Maße als bei kleinen beeinflußt werden.

Leningrad, Zentral-Metallforschungsinstitut.

Über die relativistische Quanten-Elektrodynamik und die Ausstrahlung bei Stößen sehr energiereicher Elektronen.

Von **Gleb Wataghin** zur Zeit in San Paolo, Brasilien.

(Eingegangen am 2. Oktober 1934.)

Es wird die von dem Verfasser kürzlich vorgeschlagene Formulierung der Quantenelektrodynamik diskutiert und die relativistische Invarianz der Methode bewiesen. Die Berechnung der elektrostatischen Selbstenergie für ein punktförmiges Elektron wird durchgeführt. Die Ausstrahlung bei Stößen sehr energiereicher Elektronen wird nach der Methode von Fermi und Weizsäcker abgeschätzt. Die Anwendung auf die Theorie der Paarerzeugung wird kurz erörtert.

§ 1. Bei den Stößen von Elektronen der kosmischen Strahlung mit Atomkernen oder mit langsamen Elektronen begegnen wir Stoßerscheinungen, bei denen die Wellenlänge $\lambda = h/p$ des stoßenden Teilchens kleiner als der klassische Elektronenradius $d = e^2/mc^2$ sein kann. Bezeichnet man mit $E = \xi mc^2$ (wo $\xi \gg 1$ ist) die Energie des einfallenden Elektrons, so ist $\lambda \sim \frac{1}{\xi}\frac{h}{mc}$, und es ergibt sich $\lambda < d$ z. B. für $\xi \sim 10^4$. Um diese Phenomena theoretisch erklären zu können, scheint es nötig zu sein, zuerst die Fragen der Selbstenergie zu lösen und die Wechselwirkung bei solchen Stößen in der Weise zu definieren, daß auch der Stoßquerschnitt für die Bremsstrahlung den Ergebnissen der Messung der Absorption der kosmischen Strahlung nicht widerspricht.

Kürzlich haben M. Born und L. Infeld[1]) eine neue klassische Theorie der Felder vorgeschlagen, in der die Maxwellschen Gleichungen durch andere nicht lineare Gleichungen ersetzt sind. In dieser Theorie wird eine neue universelle Konstante, „das absolute Feld", eingeführt, welche dem Elektronenradius entspricht, und es ergibt sich ein endlicher Wert für die klassische elektrostatische Selbstenergie.

Unabhängig davon habe ich[2]) versucht, den Ausdruck des Wechselwirkungsoperators in der relativistischen Quantenelektrodynamik in einer neuen Weise zu definieren und damit einige mit der Frage der Selbstenergie verbundene Probleme zu lösen. Die vorgeschlagene Formulierung der

[1]) M. Born u. L. Infeld, Proc. Roy. Soc. London (A) **144**, 425, 1934. — [2]) Cl. Wataghin. ZS. f. Phys. **88**, 92, 1934.

Quantenelektrodynamik ist auf die Einführung einer gewissen Begrenzung der Wahrscheinlichkeit von Übergängen, die durch die Wechselwirkung zwischen den Elektronen und der Strahlung bedingt sind, begründet.

Der Unterschied zwischen unserer und der Formulierung von Heisenberg, Pauli und Fermi betrifft nur den Operator H' der Wechselwirkung, der in dem üblichen Ausdruck des Hamiltonschen Operators erscheint:

$$H = H_{\text{Elektr.}} + H_{\text{Strahl.}} + H'. \tag{1}$$

Die Hauptannahme kann folgendermaßen erklärt werden (die vollständige Formulierung ist im § 2 gegeben): Betrachtet man das Bezugssystem S_e, in dem das Elektron anfangs ruht, so wird in der Fourier-Zerlegung des Wechselwirkungsoperators nach den fortschreitenden Wellen der Strahlung die Wechselwirkung für alle Glieder aufgehoben (oder verschwindend klein) sein, für die die auf das Elektron übertragene Energiemenge Q größer als eine feste Grenze E_0 ist.

Bekanntlich sind viele Schwierigkeiten der Quantenelektrodynamik mit den Eigenschaften eines unendlichen Frequenzintervalls vom Typus (ν_0, ∞) verbunden; aber das Verfahren, das Spektrum an einer oberen Grenze ν_0 abzuschneiden, ist nicht lorentzinvariant. Deshalb versuchen wir die Einführung einer Grenzfrequenz ν_0 zu vermeiden, indem wir in relativistisch invarianter Weise eine obere Grenze E_0 für die Energieübertragung durch Strahlung (bei den durch den Wechselwirkungsoperator H' induzierten Übergängen) einführen, wobei die übertragene Energie Q in dem Ruhsystem S_e des Elektrons gemessen wird.

§ 2. Einführung des abgeänderten Hamiltonschen Operators. Wir wollen das elektromagnetische Feld in einem Grundwürfel von dem Volumen Ω betrachten und wollen annehmen, daß in diesem das skalare und das Vektorpotential in folgender Weise

$$\begin{aligned} V &= c\left(\frac{8\pi}{\Omega}\right)^{1/2} \sum_s v_s\, e^{i\left[\frac{1}{\hbar}(\vec{k}_s, \vec{r}) - \nu_s t\right]}, \\ \vec{U} &= c\left(\frac{8\pi}{\Omega}\right)^{1/2} \sum_s \vec{u}_s\, e^{i\left[\frac{1}{\hbar}(\vec{k}_s, \vec{r}) - \nu_s t\right]}, \end{aligned} \tag{2}$$

(wo $|\vec{k}_s| = \dfrac{\hbar \nu_s}{c} = \dfrac{h}{2\pi\lambda_s}$ ist, also $\vec{k}_s$ der Impuls des Photons der Frequenz $\nu_s/2\pi$ ist), dargestellt werden können. Hier sind die Fourierschen Koeffizienten v_s und $\vec{u}_s$ zeitabhängige Operatoren, die die bekannten Vertauschungsrelationen erfüllen.

Wir beschränken uns auf den Fall eines einzigen Elektrons und schreiben den Hamiltonschen Operator in üblicher Weise:

$$H = H_{\text{Elektr.}} + H_{\text{Strahl.}} + H' = -c(\vec{\alpha}, \vec{p}) - mc^2 \alpha_m + \sum_s N_s \cdot h\nu_s + eV + e(\vec{\alpha}, \vec{U}), \tag{3}$$

wo

$$H' = eV + e(\vec{\alpha}, \vec{U}) \tag{4}$$

der Wechselwirkungsoperator zwischen dem Elektron und der Strahlung ist.

Nun wollen wir versuchen, den Ausdruck dieses Wechselwirkungsoperators in der Weise abzuändern, daß gewisse durch H' bedingte Übergänge verboten erscheinen. Und zwar werden wir auch eine neue Konstante, die dem Elektronenradius entspricht, einführen. Wir ersetzen daher H' durch den Ausdruck H_1:

wo

$$\left.\begin{aligned} H_1 &= eV_1 + e(\vec{\alpha}, \vec{U}_1), \\ V_1 &= c\left(\frac{8\pi}{\Omega}\right)^{1/2} \sum_s G_s v_s e^{i\left[\frac{1}{h}(\vec{k}_s, \vec{r}) - \nu_s t\right]}, \\ \vec{U}_1 &= c\left(\frac{8\pi}{\Omega}\right)^{1/2} \sum_s G_s \vec{u}_s e^{i\left[\frac{1}{h}(\vec{k}_s, \vec{r}) - \nu_s t\right]}, \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

in dem neue Operatoren G_s, die wir „*Begrenzungsfaktoren*" des Elektrons nennen wollen, erscheinen. Diese Begrenzungsfaktoren müssen wir jetzt definieren.

Ein Operator G_s wirkt auf die Diracschen Eigenfunkionen $\psi(\vec{p})$ des Elektrons und kann vom Typus einer Funktion $f(\xi_s)$ des invarianten Operators:

$$\xi_s = \frac{1}{2mE_0}\left[(\vec{p}_s - \vec{p})^2 - \left(\frac{E_s - E}{c}\right)^2\right] \tag{6}$$

sein, wo E_0 eine Konstante von der Dimension einer Energie ist, die dem Elektronenradius oder dem absoluten Feld von Born und Infeld entspricht. Die Funktion $f(\xi)$ wollen wir so wählen, daß $\lim_{\xi \to \infty} f(\xi) = 0$ sei, und daß für $\xi \to \infty$ $f(\xi)$ genügend rasch nach Null strebt. Z. B. können wir $f(\xi)$ gleich $e^{-\xi}$ oder $\sin \xi/\xi$ oder $e^{-\xi^2}$ setzen. Anstatt des Operators ξ_s kann man vielleicht auch einen anderen relativistisch invarianten Operator wählen. Nur ein Vergleich mit der Erfahrung wird es ermöglichen, diese Wahl von G_s nachher zu begründen.

Um die Bedeutung des Operators ξ_s zu erklären, setzen wir fest, daß $\vec{p}$ und E in (6) die Operatoren des Impulses und der Energie des betrachteten

Elektrons sind. Also, wenn man eine Darstellung von Operatoren im Impulsraume benutzt, wo die Matrizen $\vec{p}$ und E sich auf Hauptachsen befinden, so sind $\vec{p}$ und E gewöhnliche Faktoren, die die Eigenfunktionen $\psi(\vec{p})$ in $\vec{p}\ \psi(\vec{p})$ und $E\psi(\vec{p})$ transformieren.

Es bleibt uns noch $\vec{p}_s$ und E_s zu definieren. Zu dem Zwecke setzen wir fest, daß auch $\vec{p}_s$ und E_s Operatoren des Impulses und der Energie eines Elektrons sind, die die Eigenfunktionen $\psi(\vec{p})$ in $\vec{p}_s\psi(\vec{p})$ und $E_s\psi(\vec{p})$ transformieren (in der Darstellung, in der die Operatoren $\vec{p}$ diagonal sind). Der Operator $\vec{p}_s$ hängt von dem Operator $\vec{p}$ und dem Index s des korrespondierenden Fourierschen Koeffizienten in der Zerlegung (5) von H_1 ab. Um diese Abhängigkeit zu erklären, bezeichnen wir mit S_s das Bezugssystem, in dem das betrachtete Elektron ruht (in dem also $\vec{p} = 0$ ist), und mit S' das ursprüngliche System, in dem das Elektron den Impuls $\vec{p}$ und das Photon $\hbar\nu_s$ den Impuls $\vec{k}_s$ hat. Die Fouriersche Zerlegung (5) bezieht sich auf das System S'.

Nun wird in dem Ruhsystem S_s des Elektrons der Impuls des Photons $\vec{k}_s^0$ sein. Wir betrachten ein neues Elektron, welches in S_s den Impuls $\vec{k}_s^0$ hat, und bezeichnen mit $\vec{p}_s^{\,0}\, E_s^0$ den Impuls und die Energie dieses Elektrons in S_s:

$$\left.\begin{aligned} \vec{p}_s^{\,0} &= \vec{k}_s^0, \\ \frac{(E_s^0)^2}{c^2} &= \vec{p}_s^{\,0^2} m^2 c^2. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Nun stellen $\vec{p}_s$ und E_s den Impuls und die Energie dieses Elektrons in dem ursprünglichen Bezugssystem S' dar.

In dem Falle, daß der Anfangsimpuls $\vec{p}$ im System S_s Null ist, wird ersichtlich einfach:

$$\left.\begin{aligned} &\vec{p} = 0 \quad \vec{p}_s = \vec{k}_s \quad E = mc^2, \\ &\xi_s = \frac{1}{2mE_0}\left[(\vec{p}_s - \vec{p})^2 - \left(\frac{E_s - E}{c}\right)^2\right] = \frac{E_s - mc^2}{E_0} = \frac{Q}{E_0}, \end{aligned}\right\} \tag{7'}$$

wo $Q = E_s - mc^2$ die kinetische Energie ist, die das Elektron bei dem Übergang von dem Zustand $\psi(\vec{p}) = \psi(0)$ in den Zustand $\psi(\vec{p}_s) = (\vec{k}_s)$ erhält. [In dem Fall $E_s \gg mc^2$ ist $Q \sim E_s \sim c\,|\vec{k}_s| = \hbar\nu_s$.] In der Darstellung, in der die Operatoren $\vec{p}$ sich auf Hauptachsen befinden, werden auch $\vec{p}_s$ und E_s Faktoren, die zu $\psi(\vec{p})$ treten. Offenbar folgt aus der Definition von $\vec{p}_s$, E_s als einem Vierervektor, daß der Operator G_s invariant gegen die Lorentz-Transformationen ist.

In der Definition von E_s haben wir noch das Zeichen unbestimmt gelassen. Das entspricht der Tatsache, daß es bei den Anwendungen nötig ist, sowohl die Übergänge zwischen zwei Zuständen E und E_s mit gleichen Zeichen der Energie als auch die Übergänge von negativen zu positiven Zuständen oder umgekehrt zu betrachten. Dabei kann es vorkommen, daß die quadratische Form ξ_s negativ ausfällt, und das ist von Bedeutung für die Wahl von $f(\xi_s) = G_s$ und für die Anwendungen auf die Diracsche Theorie der positiven Elektronen (vgl. § 6).

§ 3. Die relativistische Invarianz. Zum Beweis der Invarianz der Quantenelektrodynamik können wir die Methode von Heisenberg, Pauli und Neumann[1]) benutzen. Bekanntlich haben diese Verfasser gezeigt, daß man für jede Lorentz-Transformation (L. T.) eine bestimmte unitäre Transformation, die jeden Operator A der Elektrodynamik kovariant gegen L. T. transformiert, auffinden kann. Der transformierte Operator A^* ist:

$$A^* = SAS^{-1}.$$

Die Verfasser haben den Ausdruck von S für eine infinitesimale L. T. explizite angegeben. Insbesondere wird z. B. die Komponente p_i des Vierervektors pE folgendermaßen transformiert:

$$p_i^* = S\,p_i\,S^{-1} = \sum_k l_{ik}\,p_k,$$

wo l_{ik} die Koeffizienten der betrachteten L.T. sind.

Nun erhält man die gewöhnliche Quantenelektrodynamik aus der hier vorgeschlagenen, wenn man alle „Begrenzungsfaktoren" G_s gleich Eins setzt, oder wenn man bei der Wahl

$$G_s = e^{-|\xi_s|} = e^{-\frac{1}{2mE_0}\left[(\vec{p}_s - p)^2 - \left(\frac{E_s - E}{c}\right)^2\right]}$$

zum Limes $E_0 \to \infty$ übergeht. In diesem Fall existiert die unitäre Transformation S sicher. Wir werden zeigen, daß dieselbe unitäre Transformation auch in dem Fall der hier diskutierten Elektrodynamik mit den Begrenzungsfaktoren G_s anwendbar ist und richtige Transformationseigenschaften hat. Damit wird der Beweis der Invarianz erbracht.

Wir beginnen mit der Betrachtung eines beliebigen Gliedes der Fourierschen Zerlegung (5), z. B.:

$$V_{1s} = c\left(\frac{8\pi}{\Omega}\right)^{1/2} G_s v_s e^{i\left[\frac{1}{\hbar}(\vec{k}_s, \vec{r}) - \nu_s t\right]}.$$

---

[1]) W. Heisenberg, W. Pauli u. W. Neumann, ZS. f. Phys. **59**, 168, 1929; siehe auch W. Pauli, Handb. d. Physik XXIV, S. 263, 1933.

Der transformierte Operator kann ersichtlich folgendermaßen geschrieben werden:

$$V_{1s}^{*} = S V_{1s} S^{-1} = e\left(\frac{8\pi}{\Omega}\right)^{1/2} S G_s S^{-1} S v_s e^{i\left[\frac{1}{\hbar}(\vec{k}_s, \vec{r}) - \nu_s t\right]} S^{-1},$$

da die Einführung des Operators $S^{-1}S = 1$ immer gestattet ist. Man beachte nun, daß die unitäre Transformation S die Vierervektoren p, E und $\vec{p}_s$, E_s, die in (6) erscheinen, kovariant transformiert und folglich die Operatoren ξ_s und G_s invariant läßt:

$$G_s^{*} = S G_s S^{-1} = G_s. \tag{8}$$

Daraus folgt:

$$V_{1s}^{*} \quad e\left(\frac{8\pi}{\Omega}\right)^{1/2} G_s \cdot S v_s e^{i\left[\frac{1}{\hbar}(\vec{k}_s, \vec{r}) - \nu_s t\right]} S^{-1}.$$

Beachtet man, daß S den Operator $v_s e^{i\left[\frac{1}{\hbar}(\vec{k}_s, \vec{r}) - \nu_s t\right]}$ richtig transformiert, so erkennt man, daß auch V_{1s} kovariant transformiert wird. Diese Schlußweise ist offenbar auf alle in der Elektrodynamik vorkommenden Operatoren anwendbar (sie alle enthalten die Faktoren G_s linear). Damit ist die Invarianz unserer Methode erwiesen.

§ 4. Die Selbstenergie und die elektromagnetische Masse des Elektrons. Nun wollen wir die Selbstenergie eines Elektrons auf Grund der vorgeschlagenen Methode berechnen. Betrachtet man ein langsames Elektron ($v/c \ll 1$), so ergibt sich als Folgerung der Einführung der Begrenzungsfaktoren G_s das Verschwinden der Wechselwirkung für alle Frequenzen der Strahlung, die eine Grenzfrequenz ν_0 übersteigen. In der Tat hat man, falls die kinetische Anfangsenergie des Elektrons vernachlässigbar klein gegen die Grenzenergie E_0 und $\hbar\nu_s \sim E_0$ [vgl. § 2, (7')] ist, in erster Näherung: $\vec{p}_s \sim \vec{k}_s$, $\vec{p} \sim 0$, $E_s \sim |c\vec{k}_s|$,

$$\xi_s \sim \frac{Q}{E_0} \sim \frac{\hbar\nu_s}{E_0}. \tag{9}$$

Falls $G_s = e^{-|\xi|}$, so ergibt sich die Aufhebung der Wechselwirkung für die Frequenzen, die größer als die folgende Grenzfrequenz ν_0 sind:

$$\nu_0 = \frac{E_0}{\hbar}.$$

Um einen plausiblen Wert der Selbstenergie zu erhalten, wollen wir die Konstante E_0 von der Ordnung

$$E_0 \sim 137\, mc^2 \tag{10}$$

wählen. Falls keine Wechselwirkung in einem unendlichen Frequenzintervall (ν_0, ∞) existiert, ergibt sich bekanntlich ein endlicher Wert für die elektrostatische Selbstenergie[1]). Z. B. können wir nach der Methode von Fermi[2]) den Ausdruck der elektrostatischen Selbstenergie eines punktförmigen Elektrons folgendermaßen schreiben:

$$\frac{4\pi c^2}{\Omega} e^2 \sum_s \frac{\cos^2 \Gamma_s}{\nu_s^2}$$

wo $\Gamma_s = 1\frac{1}{\hbar}(\vec{K}_s, \vec{r}) + \beta$ die Phase der stationären Welle der Frequenz $\nu_s/2\pi$ ist, die in der von Fermi benutzten Fourierschen Zerlegung erscheint. Man findet leicht, daß nach Einführung des Faktors G_s dieser Ausdruck in:

$$E_{\text{el. s.}} = \frac{4\pi c^2}{\Omega} e^2 \sum_s \frac{\cos^2 \Gamma_s}{\nu_s^2} \cdot G_s \tag{11}$$

transformiert wird. Ersetzt man $\cos^2 \Gamma_s$ durch seinen Mittelwert $\frac{1}{2}$ und transformiert man die Summe $\sum_s$ in ein Integral, so erhält man:

$$E_{\text{el. s.}} \simeq \frac{4\pi c^2}{\Omega} e^2 \int_0^{\nu_0} \frac{1}{8\pi^3} \cdot \frac{4\pi\Omega}{c^3} \nu_s^2 \cdot \frac{\mathrm{d}\nu_s}{\nu_s^2} = \frac{2}{\pi} \frac{e^2}{\hbar c} \hbar \nu_0 \sim \frac{1}{137} E_0 \sim m c^2. \tag{11'}$$

In unserer Arbeit[3]) haben wir die Korrektionsglieder zweiter Ordnung ΔE_2 in dem Ausdruck des Eigenwertes der Energie E berechnet. Dies Korrektionsglied erhält man bei der Anwendung der Störungsrechnung. Es ist vom Typus:

$$\Delta E_2 = -\sum_s \frac{H'_{ls} H'_{sn}}{E_l - E_s}.$$

Die Energie ΔE_2 stellt die magnetische und die Spinselbstenergie dar.

Als Resultat dieser Rechnung erhalten wir, daß während in der üblichen Elektrodynamik der Ausdruck dieser Selbstenergie ΔE_2 divergiert (und zwar divergiert als: $A\int_0^\infty \nu \mathrm{d}\nu + B\int_0^\infty \mathrm{d}\nu$), nach der Einführung der Begrenzungsfaktoren G_s sich ein endlicher Wert von ΔE_2 von der Größenordnung mc^2 (falls $E_0 \sim 137\, mc^2$ ist) ergibt.

---

[1]) M. Born u. G. Rumer, ZS. f. Phys. **69**, 141, 1931; E. Fermi, Nuovo Cim. **6**, 124, 1931; W. Pauli, Handb. d. Physik XXIV/1, S. 271, 1933. — [2]) E. Fermi, a. a. O., S. 124; vgl. Rev. Modern Phys. **4**, 131, 1932. — [3]) G. Wataghin, ZS. f. Phys. **88**, 92, 1934.

Natürlich ist es notwendig, daß die Funktion $f(\xi)$ im Limes $\xi \to \infty$ genügend rasch zu Null strebt; z. B. kann man nicht $f(\xi) = \sin \xi/\xi$ benutzen, wohl aber $f(\xi) = e^{-|\xi|}$. Man beachte, daß diese Ergebnisse einem *punktförmigen* Elektron entsprechen. [Man erkennt dies daraus, daß man in der Rechnung in dem Ausdruck der Phasen Γ_s die Koordinaten des punktförmigen Elektrons ersetzen muß[1])].

Aus den vorstehenden Ergebnissen folgt, daß, falls unsere Annahmen über die Wechselwirkung zutreffen, jede räumliche Beschreibung der Struktur des Elektrons unnötig und unkontrollierbar ist. Es genügt eine Beschreibung der Wechselwirkung des Elektrons mit dem Felde, welches vorteilhaft im Impulsraum durchgeführt werden kann und nur die Übertragung von Impuls und Energie bei Stößen betrifft. Die Unmöglichkeit, eine räumliche Struktur des Elektrons zu untersuchen, beruht offenbar auf der Tatsache, daß bei Benutzung von Wellenlängen $\lambda < d$ die Wechselwirkung mit einem langsamen Elektron aufgehoben wird. Die hier vorgeschlagene Methode kann, in Analogie mit der Theorie von Born und Infeld, so abgeändert werden, daß die Masse des Elektrons eine ausschließlich elektromagnetische Deutung bekommt.

Es genügt ersichtlich zu diesem Zwecke, in Analogie mit dem Versuch von Fermi[2]), die Konstante m im Ausdruck (3) des Hamilton-Operators H gleich Null zu setzen, und anzunehmen, daß die ganze Masse durch die elektrostatische, magnetische und Spinselbstenergie erzeugt wird. Es bleibt nun aber zu untersuchen, ob in diesem Fall die Theorie ihren dualen Charakter in bezug auf den Spin behält oder nicht.

§ 5. Ausstrahlung bei Stößen. Wir betrachten nun das Problem der Ausstrahlung während des Stoßes eines Elektrons mit einem Atomkern (*Bremsstrahlung*), sowie das verwandte Problem der Entstehung eines Paares von Elektronen bei dem Stoß und die Absorption eines harten Lichtquants ($\hbar\nu > 2mc^2$) mit einem Atomkern[3]). In einer späteren Arbeit werden wir die Berechnung des Stoßquerschnitts für diese Erscheinungen nach der Methode von Heitler und Bethe[4]) und auf Grund der hier diskutierten Elektrodynamik (mit den Begrenzungsfaktoren G_s) mitteilen. An dieser Stelle beschränken wir uns auf eine übersichtliche Abschätzung

[1]) E. Fermi, Rev. Modern Phys. **4**, 118, 1932. — [2]) E. Fermi, Nuovo Cim., a. a. O. — [3]) W. Heitler, ZS. f. Phys. **84**, 145, 1933; J. R. Oppenheimer u. M. S. Plesset, Phys. Rev. **44**, 53, 1933; W. Heitler u. F. Sauter, Nature **132**, 892, 1933; W. H. Furry u. J. E. Carlson, Phys. Rev. **44**, 237, 1933; W. Heitler u. H. Bethe, Proc. Roy. Soc. London (A) **146**, 83, 1934; C. F. v. Weizsäcker, ZS. f. Phys. **88**, 612, 1934; G. Racah, Nuovo Cim. **9**, 461, 1934. — [4]) A. a. O.

dieses Stoßquerschnitts nach der einfachen Methode, die in der kürzlich erschienenen Arbeit von Weizsäcker[1]) benutzt worden ist.

Man betrachte ein Elektron, welches mit einer großen Energie $E = \xi mc^2$ (wo $\xi \gg 1$ ist) an einem Atomkern vorbeifliegt. Der Kern sei als eine Punktladung $(+Ze)$, Zentrum eines Coulomb-Feldes, angesehen. Wir bezeichnen mit r den Stoßparameter, also den Abstand des Kerns von der Geraden, die (als Asymptote) die Bahn des einfallenden Elektrons in großen Abständen vom Kern darstellt. Mit S_e wollen wir das Bezugssystem, in dem das Elektron anfänglich ruht (Ruhsystem), und mit S_N das Bezugssystem, in dem der Kern ruht (Kernsystem), bezeichnen. Im Ruhsystem S_e wird das Feld des Kerns, welches in S_N als statisches Coulomb-Feld erscheint, hauptsächlich aus transversalen Wellen bestehen. Die Komponente des elektrischen Feldes $\vec{E}$ senkrecht zu der Bewegungsrichtung des Kerns und im Abstand r von diesem ist in S_e von der Größenordnung:

$$\frac{Ze}{r^2} \cdot \xi. \tag{12}$$

Wir betrachten $1/\xi$ als kleine Größe und entwickeln alle Formeln nach den Potenzen von $1/\xi$.

Die Methode von Weizsäcker, die auf einen Gedanken von Fermi zurückgeht, besteht in der Betrachtung der Streuung, die jede der Komponenten der Fourierschen Zerlegung des Kernfeldes (hauptsächlich Transversalwellen) im Ruhsystem S_e am Elektron erleidet. Auf diese Streuung wird die Formel von Klein und Nishina angewandt. Endlich kann man die gestreute Strahlung auf das System S_N transformieren und so den Stoßquerschnitt für die Ausstrahlung berechnen.

Zuerst interessiert uns die Fouriersche Analyse desjenigen Kernfeldes in S_e, welches einem vorgegebenen Wert des Stoßparameters r entspricht. Man findet folgendes: Die Komponenten mit Frequenzen, die in dem Intervall $(0, 1/T)$ liegen, haben eine nahezu konstante Intensität. Hier ist T die „*Stoßzeit*", d. h. die Zeit, die das Elektron braucht, um ein Gebiet in der Umgebung des Kerns von der linearen Dimension $\sim r/\xi$ zu durchqueren; also ist: $T = \frac{1}{\xi}\frac{r}{c}$ Während dieser Stoßzeit T ist das auf das Elektron wirkende Feld immer von der Größenordnung (12). Die Intensität aller anderen Komponenten kann man vernachlässigen. Wir wollen mit Weizsäcker[2]) annehmen, daß auch für beliebig kleine r der maximale

[1]) A. a. O. — [2]) C. F. v. Weizsäcker, a. a. O., S. 619.

Energiefluß, der auf 1 cm² am Orte des Elektrons fällt, von der Größenordnung:

$$\int \frac{c}{4\pi} \left| \vec{E} \Lambda \vec{H} \right| \mathrm{d}t \sim c \vec{E}_{\max}^2 \cdot T \sim \frac{Z^2 e^2}{r^3} \cdot \xi$$

ist[1]). Nehmen wir noch an, daß in diesen Rechnungen die Einführung eines Stoßparameters $r < \lambda\!\!\!^{-}$ (wo $\lambda\!\!\!^{-} = \hbar/mc$) einen Sinn hat, so scheint es uns, daß aus den vorstehenden Annahmen ein unendlich großer Wert für den Stoßquerschnitt folgt.

In der Tat stützt sich die Schlußweise von C. F. v. Weizsäcker die die Ausschließung der Ausstrahlung für $r < \lambda\!\!\!^{-}$ erlaubt, auf folgende Annahmen[1]):

1. Die Bahn des Kerns im Bezugssystem S_e ist eine Gerade. Falls $E = \xi \cdot mc^2$ beliebig groß sein kann, ist diese Annahme nur dann plausibel, wenn die Masse des Atomkerns unendlich groß ist. Wir wollen hier diese Annahme ablehnen, da sie das Unendliche an einer anderen Stelle der Theorie einführt.

2. Für $r < \lambda\!\!\!^{-}$ werden, nach Weizsäcker, die durch das Elektronenwellenpaket gestreuten Wellen mit Wellenlängen $\lambda \gtrsim \lambda\!\!\!^{-}$ durch Interferenz ausgelöscht, während die anderen Wellen mit $\lambda < \lambda\!\!\!^{-}$ eine vernachlässigbar kleine Intensität haben. Es scheint uns aber, daß, wenn wir einen genügend kleinen Wert von r betrachten ($r \ll \lambda\!\!\!^{-}$), die im Kernsystem gemessene totale gestreute Intensität im Frequenzintervall $(mc^2/\hbar, c\xi/r)$ nicht vernachlässigbar klein wird, sondern von derselben Größenordnung ist wie im Intervall $(0, mc^2/\hbar)$. (Man beachte, daß die obere Grenze $c\xi/r$ der Stoßzeit $T = r/\xi c$ entspricht.) In der Tat wird für große Frequenzen die gestreute Intensität, nach der Formel von Klein und Nishina im System S_N gemessen, nach dem Gesetz $\log \alpha_0/\alpha_0^3$ (wo $\alpha_0 = \hbar\nu/mc^2$ ist) sich ändern. Also wird die gesamte Ausstrahlungswahrscheinlichkeit in dem Frequenzintervall $(mc^2/\hbar, c\xi/r)$ von der Ordnung

$$\int_1^{\frac{\hbar}{mc}\frac{\xi}{r}} \frac{\log \alpha_0}{\alpha_0^2} \mathrm{d}\alpha_0 = \int_1^{\xi \cdot \frac{\lambda\!\!\!^{-}}{r}} \frac{\log \alpha_0}{\alpha_0^2} \mathrm{d}\alpha_0 \sim \int_1^{\infty} \frac{\log \alpha_0}{\alpha_0^3} \mathrm{d}\alpha_0 = 1, \tag{13}$$

sein. In diesem Frequenzintervall ist die Wellenlänge λ im Mittel von der Größenordnung r/ξ, also klein gegen die Ausdehnung des Wellenpakets

[1]) C. F. v. Weizsäcker, a. a. O., S. 617.

($\sim \Lambda$). Deshalb wird die Streustrahlung für beliebig kleine r nicht durch Interferenz ausgelöscht.

Da die ausgestrahlte Energie für einen festen Wert von r gleich

$$\eta \simeq \frac{Z^2 d^2}{137} \cdot \frac{\xi \cdot m c^2}{r^2}$$

ist[1]), und da für die untere Grenze von r, aus dem Energiesatz der Wert

$$r_0 = \frac{Z e^2}{\xi m c^2} = \frac{Z}{\xi} d$$

folgt, so ergibt sich für den Wirkungsquerschnitt:

$$q \simeq \int_{\frac{Z}{\xi} d}^{\xi \Lambda} \frac{\eta}{\xi m c^2} r \, \mathrm{d}r = \frac{Z^2 d^2}{137} \int_{\frac{Z}{\xi} d}^{\xi \Lambda} \frac{\mathrm{d}r}{r} = \frac{Z^2 d^2}{137} \cdot 2 \log\left(\frac{137}{Z} \xi\right). \tag{14}$$

Dieses Resultat steht mit der Erfahrung nicht im Einklang. Identifiziert man, nach Weizsäcker, r mit dem Abstand vom Zentrum des Wellenpakets, so muß die untere Grenze in (14) gleich Null gesetzt werden und wird der Stoßquerschnitt einen unendlich großen Wert erhalten. Man erhält ein der Erfahrung besser entsprechendes Resultat, wenn man die in dieser Arbeit erörterte Methode anwendet. Die Einführung der Begrenzungsfaktoren G_s hat zur Folge, daß in dem Ruhsystem S_e die kurzen Transversalwellen des Kernfeldes eine Energiemenge größer als E_0 nicht mehr übertragen können. Aus dem Unbestimmtheitsprinzip folgt aber, daß eine solche Energieübertragung mit einer Wahrscheinlichkeit von der Größenordnung Eins stattfinden muß, wenn man Stöße mit dem Stoßparameter $r < d$ und einer nicht verschwindenden Wechselwirkung beobachten kann. Darin liegt aber kein Widerspruch, weil nach unserer Annahme für eine so harte Strahlung die Wechselwirkung zwischen dem Feld und dem Elektron aufgehoben ist, und es keinen Sinn hat, von Stößen mit $r < d$ als beobachtbaren Erscheinungen zu sprechen. Die konsequente Anwendung unserer Methode führt uns zu dem Schluß, daß die Wechselwirkung für alle Stoßparameter r aufgehoben wird, für die die Fouriersche Analyse des Kernfeldes Photonen mit $\hbar \nu > E_0$ enthält. Das geschieht für

$$\frac{r}{\xi} < d. \tag{15}$$

---

[1]) C. F. v. Weizsäcker, a. a. O., S. 623.

Deshalb wollen wir in den Ausdruck (14) des Stoßquerschnitts als untere Integrationsgrenze $\xi \cdot d$ einsetzen. Es folgt dann:

$$q \sim \frac{Z^2 d^2}{137} \int_{\xi d}^{\xi \Lambda} \frac{\mathrm{d}\, r}{r} = \frac{Z^2 d^2}{137} \log \frac{\Lambda}{\mathrm{d}} = \frac{Z^2 d^2}{137} \cdot \log 137. \tag{16}$$

Nach der Formel von Heitler und Sauter hat man:

$$q \sim \frac{Z^2 d^2}{137} \left[4 \log 2\xi - \frac{4}{3} \right]. \tag{17}$$

Unser Ausdruck (16) gibt also die richtige Größenordnung[1]) und führt nicht zu einem divergenten Resultat für $\xi \to \infty$.

Berücksichtigt man die Abschirmung, so muß man als obere Grenze der Integration in (16) den Abschirmungsradius einsetzen. Man erhält:

$$q \sim \frac{Z^2 d^2}{137} \int_{\xi d}^{a_0 Z^{-1/3}} \frac{\mathrm{d}\, r}{r} \,. \tag{18}$$

Für $\xi = d^{-1} a_0 Z^{-1/3}$ ergibt sich $q = 0$. Man gelangt ersichtlich zu den Grenzen des Approximationsverfahrens und muß höhere Potenzen von $1/\xi$ berücksichtigen.

§ 6. Schlußbemerkungen. Das Diracsche Problem der Paarerzeugung beim Stoß und Umwandlung eines harten Photons mit einem Atomkern kann nach der im § 5 geschilderten Methode behandelt werden. Aber beim Emporheben eines Elektrons aus einem Zustand negativer Energie in einen Zustand positiver Energie, sowie in allen Anwendungen der Diracschen Strahlungstheorie und Löchertheorie begegnen wir den durch den Wechselwirkungsoperator H_1 oder H' bedingten Übergängen zwischen negativen und positiven Zuständen. Wir beschränken uns hier nur auf die Frage, welche Begrenzung die Faktoren G_s für diese Übergänge einführen.

Man ersieht sofort, daß während ξ_s für positive Werte von E und E_s positiv ist, in dem Falle $E < 0$, $E_s > 0$ ξ_s negativ ausfällt. Deshalb scheint es vernünftig, in diesem Fall die Funktion $f(\xi_s) = G_s$ von der Form $e^{-\xi_s^2}$ oder $e^{-|\xi_s|}$ zu wählen.

Eine einfache Überlegung zeigt auch, daß bei der getroffenen Wahl (6) des invarianten Ausdrucks ξ_s die Einführung der Faktoren G_s in keiner Weise gewisse Übergänge von sehr tiefen negativen Energieniveaus E ($E < -E_0$) zu sehr hohen positiven Niveaus begrenzt. In der Tat kann man in dem Fall

$$E < -E_0, \quad E_s > E_0 \quad (E_0 \gg mc^2)$$

[1]) Vgl. H. Bethe u. W. Heitler, Proc. Roy. Soc. (A) **146**, 101, 1934.

den Ausdruck des Arguments ξ_s von $G_s = f(\xi_s)$ folgendermaßen umformen:

$$|\xi_s| = \frac{1}{2mE_0}\left|(\vec{p}_s - \vec{p})^2 - \left(\frac{E_s - E}{c}\right)^2\right|$$

$$= \frac{1}{2mE_0}\left|-2(\vec{p}_s, \vec{p}) - 2m^2c^2 - 2\sqrt{m^2c^2 + \vec{p}_s^{\,2}}\sqrt{m^2c^2 + \vec{p}^{\,2}}\right|$$

$$= \frac{1}{mE_0}\left||\vec{p}_s|\cdot|\vec{p}|(1 + \cos\vartheta) + \cdots\right|, \tag{19}$$

wo ϑ der Winkel zwischen $\vec{p}$ und $\vec{p}_s$ ist. Nun wollen wir zwei Fälle unterscheiden:

$$1 + \cos\vartheta \lesssim \frac{mE_0}{|\vec{p}_s|\cdot|\vec{p}|} \quad \text{und} \quad 1 + \cos\vartheta > \frac{mE_0}{|\vec{p}_s|\cdot|\vec{p}|}.$$

Im ersten Fall können wir $\varphi = \pi - \vartheta$ einführen und schreiben:

$$1 + \cos\vartheta \sim \frac{\varphi^2}{2} \leqq \frac{mc^2\cdot E_0}{|E_s|\cdot|E|} < \frac{mc^2}{|E|}. \tag{20}$$

Ist also die Richtung von $\vec{p}_s$ in einem Raumwinkel $\Omega \sim \varphi^2$ in der Umgebung der Richtung der Anfangsgeschwindigkeit $\vec{v}$ des Elektrons enthalten [$\vec{v}$ und $\vec{p}$ sind dabei entgegengesetzt gerichtet![1])], so wird

$$|\xi_s| \lesssim 1 \quad G_s = f(\xi_s) = e^{-|\xi_s|} \sim 1.$$

Dabei soll E_s nicht zu groß gegen $|E|$ sein, weil, wenn z. B. $E_s \geqq 137\,|E|$ ist, im Ruhsystem $\vec{p}^{\,*} = 0$, $|E^*| = mc^2$ und $E_s^* \geqq E_0$, also $|\xi_s| \geqq 1$ wird. Im zweiten Fall ist $1 + \cos\vartheta \sim 1$ und alle Übergänge von den Zuständen $E < -E_0$ erscheinen verboten, da:

$$|\xi_s| \sim \frac{|E_s|\cdot|E|}{mc^2\cdot E_0} \geqq 1. \tag{21}$$

Die Existenz des oben betrachteten Ausnahmefalls, in dem der Faktor G_s noch Übergänge mit großer Energieübertragung zuläßt, beeinträchtigt natürlich die Konvergenz der vorstehenden Resultate in keiner Weise.

Wir wollen nun noch eine allgemeine Bemerkung beifügen. Die Einführung der Begrenzungsfaktoren G_s hat offenbar eine Abänderung der Maxwellschen Gleichungen zur Folge. Um diese Gleichungen zu erhalten, genügt es, die kanonischen Gleichungen aus dem abgeänderten Hamiltonschen Operator H [siehe (3) und (5)] abzuleiten. Dabei kann man, muß es aber nicht, eine endliche Ausdehnung des Elektrons einführen. Die

[1]) Dieser Raumwinkel wird im Ruhsystem ($\vec{p}^{\,*} = 0$) von der Größenordnung $\Omega^* \sim 1$ sein.

ganze Theorie gilt für ein punktförmiges Elektron und jede Beschreibung der Ausdehnung oder der Gestalt des Elektrons scheint unkontrollierbar zu sein.

Nachtrag bei der Korrektur. Meine Bemerkung zur Arbeit von Weizsäcker betrifft natürlich auch die Rechnungen von anderen Autoren[1]), die zu denselben Ergebnissen gelangen. Alle zitierten Verfasser betrachten das Kernfeld als ein rein Coulombsches Feld und schreiben für das korrespondierende Matrixelement des Störungsoperators:

$$V_{\vec{p}_1\,\vec{p}_2} = \tilde{u}_2 u_1 \frac{Z e^2}{\Omega} \int \frac{1}{r} e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}_1 - \vec{p}_2, \vec{r})} \mathrm{d}\tau = \tilde{u}_2 u_1 \frac{Z e^2}{\pi \Omega} \frac{\hbar^2}{|\vec{p}_1 - \vec{p}_2|^2}.$$

Es scheint uns, daß damit 1. die Retardierung der Wechselwirkung unberücksichtigt bleibt; 2. die Annahme einer unendlich großen Masse des Kerns eingeführt wird. Ist die Energie des einfallenden Elektrons $\xi mc^2 \gtrsim Mc^2$, wo M die Kernmasse bezeichnet, so ist es nicht zulässig den Kern als ein festes Zentrum zu betrachten. Bei Berücksichtigung der Retardierung muß, nach Møller, in dem Matrixelement $V_{\vec{p}_1\,\vec{p}_2}$ der Ausdruck $(\vec{p}_1 - \vec{p}_2)^2 - \left(\frac{E_1 - E_2}{c}\right)^2$ anstatt $|\vec{p}_1 - \vec{p}_2|^2$ erscheinen. Erst nach der Einführung dieser Retardierungseffekte kann der Widerspruch mit den Messungen von der Absorption der kosmischen Strahlung aufgehoben werden[2]).

---

[1]) Siehe a. a. O. Fußnote 3, S. 554. — [2]) Vgl. H. Bethe u. W. Heitler, a. a. O.

Berechnung der elastischen Moduln für die verschiedenen Texturen der regulären Metalle.

Von **D. A. G. Bruggeman** in Wassenaar (Holland).

(Eingegangen am 25. Oktober 1934.)

Es wird die Theorie für die Berechnung der elastischen Moduln für verschiedene Texturen der regulären Metalle aus den Einkristallparametern entwickelt. Sodann wird untersucht, welchen Anteil die Textur bzw. die anderen Eigenschaften der Vielkristalle in den Unterschieden der E- und G-Werte haben. Im allgemeinen zeigt sich der Texturfaktor vorherrschend, Wolfram verhält sich abweichend. In einigen Fällen eignet sich die Theorie zur Entscheidung zwischen verschiedenen Einkristallkonstanten- bzw. Texturbestimmungen.

1. Das Problem. Die gemessenen Werte desselben elastischen Moduls eines und desselben Stoffes liegen oft weit auseinander, auch bei zuverlässigen Messungen desselben Forschers. So erhielt Grüneisen[25*]) bei zwei Zinkstäben E-Werte 8,23 und 12,85 (in 10^{11} dyn/cm^2), Koenigsberger[37]) bei Wolframdrähten G-Werte von 7,1 bis 20; bei den anderen Metallen sind die Unterschiede meist geringer, aber immerhin noch sehr beträchtlich. Als Ursache dieser Erscheinung sind hauptsächlich vier Faktoren hervorgehoben worden. Voigt[64]) erklärt unerwartet niedrige Modulwerte bei dichten Mineralien und später[65]) bei Metallen durch Poren und Einschlüsse zwischen den Kristalliten des reinen Stoffes. Neben dieser Ursache und der nicht immer von ihr zu trennenden Aufnahme von Fremdatomen ins Gitter, welche ich unter dem Namen Mischungsfaktor zusammenfassen will, hat Voigt schon sehr früh den Texturfaktor erkannt. In einer von seinen ersten Abhandlungen[62]) hat er die Anisotropie einer elektrolytischen Kupferplatte festgestellt und aus einer Texturannahme sogar die elastischen Konstanten des Kupferkristalls zu berechnen versucht. Als später solche Texturen bei Metallen mittels Röntgenanalyse wirklich bestimmt wurden, haben Schmid und Wassermann[57]), Goens und Schmid[22]) und Weerts[66]) den E-Verlauf in Walzblechen durch diesen Faktor qualitativ erklärt.

In derselben Zeit haben u. a. Kuntze[40]) und Sachs[53]) in Deutschland, Honda und Yamada[29]) und Kawai[32])[33]) in Japan auf den Einfluß der Eigenspannungen in deformierten Metallen aufmerksam gemacht und gewisse Änderungen der elastischen Moduln durch sie erklärt. Solche Span-

*) Die Hinweise beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Schluß der Abhandlung.

nungen beruhen auf örtlichen Änderungen des Kristallgitters, die durch gelindes Erhitzen zum größten Teil aufgehoben werden. Von anderer Seite sind auch andere, mehr bleibende Gitteränderungen als Ursache von Änderungen der elastischen Konstanten angenommen worden, so von Czochralski[9]) eine teilweise Zertrümmerung des Kristallgitters und von englischen und amerikanischen Forschern [Bridgman[5]) u. a.] die Bildung amorpher Substanz. Alle diese Erklärungen nehmen eine Änderung des Kristallgitters als Ursache der Elastizitätsänderungen an, ich werde sie unter dem Namen Gitterfaktor zusammenfassen. Für besondere Fälle ist noch eine vierte Erklärung versucht worden: Kawai[33]) deutet eine Reihe unerwarteter G-Änderungen als Folgen von Kornverfeinerung und -vergrößerung.

Mehrere Male ist versucht worden, den Einfluß des einen oder anderen dieser vier Faktoren zu berechnen. Voigt[63]) hat im Jahre 1887 den Satz aufgestellt, daß jede Elastizitätskonstante C_{ik} eines Vielkristalls Mittelwert sei der übereinstimmenden c_{ik} der verschiedenen Kristallite. Mit Hilfe dieses Satzes lassen sich die Elastizitätsmoduln E und G eines Aggregats bestimmter Textur aus den Einkristallkonstanten berechnen; so kann der Anteil des Texturfaktors bestimmt werden. Die Begründung des Satzes gibt Voigt im II. Anhang seines bekannten Lehrbuches[66]). In meiner Dissertation[7]) habe ich gezeigt, daß diese Begründung auf unrichtigen Grenzbedingungen beruht und die Voigtsche Mittelung eine ziemlich grobe Annäherung darstellt, die bei quasiisotropen Aggregaten von stark anisotropen Einkristallen E- und G-Werte ergibt, die bis 20% zu hoch liegen. Eine ebenso grobe Annäherung von der anderen Seite her erhält Reuss[49]) durch das Mitteln der Voigtschen Parameter s_{ik}. Näher zum Ziel kommen Huber und E. Schmid[30]) mit der Umkehrung der Methode von Reuss, also durch Mitteln der Werte $1/s_{ik}$. Für Zink und Kupfer, auch für den Torsionsmodul G von Silber erhalten dann Boas und Schmid[3]) nach dieser Methode beinahe vollständige Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Werten, hier beziehen die von ihnen angegebenen beobachteten Werte sich aber nicht auf regellos angeordnetes Material. Dies läßt sich leicht nachprüfen, für Quasiisotropie gilt ja die Beziehung

$$\frac{1}{3}\varkappa = \frac{3}{E} - \frac{1}{G}. \tag{1}$$

Wären Zn, Cu und Ag von Huber und Schmid quasiisotrop, so wären die Kompressibilitäten $\varkappa$ bzw. 8,4, 5,85 und $2{,}8 \cdot 10^{-13}$; für Zink aber ergeben die Messungen von Richards[51]) und Bridgman[5]) Werte um 17 und die Berechnung aus den Einkristallkonstanten mindestens 15, während

für Kupfer und Silber Richards, Bridgman und die Einkristallkonstanten in guter Übereinstimmung 7,2 bzw. 10,0 ergeben. Bei Vergleichung mit den beobachteten Werten bei Aggregaten, welche der Isotropiebedingung (1) genügen, wie sie in den klassischen Untersuchungen von Grüneisen[25]) und Voigt[65]) vorliegen, ergeben sich die berechneten Werte nach Boas und Schmid für alle stark anisotropen Metalle (Cu, Ag, Au, Fe, Zn, Cd, Messing) um 5 bis 12% zu niedrig. Dies legt den Gedanken nahe, eine vierte Annäherungsmethode, gleichwertig mit der vorhergehenden, zu versuchen, nämlich die Mittelung von $1/c_{ik}$ über alle Kristallite; höchstwahrscheinlich werden hier die berechneten Werte ungefähr ebensoviel zu hoch sein. Mittelung dieser Werte mit denen von Huber und Schmid, oder einfacher der berechneten Moduln nach Voigt und Reuss, wird bei Quasiisotropie annähernd die richtigen Werte ergeben. Allen derartigen Annäherungen fehlt jedoch die theoretische Begründung, die möglichen Fehler lassen sich nicht abschätzen, und es bleibt fraglich, ob die Methoden sich auf spezielle Texturen übertragen lassen. Die Rechnung bestätigt diesen Zweifel, so fand ich (wie ich an anderer Stelle nachweisen werde), daß bei der Ringfasertextur von Zink der Dehnungsmodul E je nach der Form der Kristallite auf $^4/_6$, $^5/_6$ oder $^6/_6$ der Strecke zwischen den E-Werten nach Reuss und Voigt liegt. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der Texturfaktor bis jetzt nicht exakt berechnet worden ist.

Dasselbe gilt vom Gitterfaktor. Honda[29]) hat den Satz bewiesen, daß die Eigenspannungen bei Zieh- und Recktexturen den Dehnungsmodul E verkleinern, sofern die Dichte bei der Bearbeitung kleiner wird, und Kawai[33]) hat diesen Satz ausgedehnt auf den Torsionsmodul G. Kawais Beweisführung scheint nicht zuverlässig (er setzt E in der Richtung, die mit der Stabachse einen Winkel von 45^0 einschließt, gleich G in der Stabachse), Kawais Satz wird aber von den Messungen ebensogut bestätigt wie der Satz Hondas. Beide Sätze ergeben jedoch von den Moduländerungen wohl das richtige Vorzeichen, nicht aber die Größe: auch von dieser Seite her ist die Trennung der verschiedenen Ursachen für die Änderung der Aggregatmoduln nicht gelungen.

Die vorliegende Arbeit bringt den Versuch, diese Trennung für einige genügend untersuchte Aggregatsformen durchzuführen. Ausgangspunkt ist die exakte Berechnung des Texturfaktors. Im 2. Abschnitt gebe ich in kurzer Fassung die Theorie der elastischen Aggregatkonstanten für verschiedene Texturen und Kristallitenformen; ich beschränke mich dabei auf das reguläre System. In den folgenden Abschnitten werden bei allen reinen regulären Metallen, deren Einkristallkonstanten bekannt sind, die

elastischen Moduln für verschiedene Texturen berechnet und mit den gemessenen Werten verglichen.

In den seltensten Fällen sind Textur und Moduln an derselben Materialprobe bestimmt worden; wo weiter neben Modulmessungen eine Texturbestimmung vorliegt, kann diese sich auf Material mit einer anderen Vorgeschichte und daher mit einem anderen Aufbau beziehen. Dies ist die eine mögliche Ursache von Widersprüchen, die andere liegt in der möglichen Ungenauigkeit der Einkristallkonstanten. In mancher Hinsicht hat meine Untersuchung daher noch einen vorläufigen Charakter, immerhin lassen sich einige Ziele jetzt schon erreichen. Ich werde im folgenden versuchen:

1. die Unterschiede zwischen den E- und G-Werten für die verschiedenen Texturen qualitativ, womöglich auch quantitativ zu erklären,

2. die Einkristallkonstanten zu prüfen und, wo verschiedene Angaben dieser Konstanten vorliegen, die wahrscheinlichsten Werte zu ermitteln,

3. die Einflüsse von Mischungs- und Gitterfaktor bei den verschiedenen Texturen aufzufinden.

Bei diesen Untersuchungen gehe ich von den in der Literatur angegebenen Texturen aus. In einzelnen Fällen, wo die Textur noch nicht bestimmt worden ist oder eine angegebene Textur unmöglich für das Material der Modulmessungen gelten kann, werde ich umgekehrt aus den Aggregatmoduln die Textur zu bestimmen suchen. Die Genauigkeit meiner Theorie reicht für diesen Rückschluß aus: die Textur, die ich früher[7]) (a. a. O., S. 98) in dieser Weise für das Zn II Grüneisens[25]) ermittelt habe, war damals schon, ohne daß ich es wußte, von E. Schmid[51]) bei gegossenem Zink beobachtet worden. Die so ermittelten Texturen habe ich womöglich theoretisch zu begründen versucht; immerhin habe ich sie in den Tabellen mit Fragezeichen versehen. Hoffentlich wird bei dem einen oder anderen dieser Aggregate die Textur noch nachträglich bestimmt werden können.

Im letzten Abschnitt der Untersuchung werden die Ergebnisse kurz zusammengefaßt.

2. Theorie für die Berechnung der elastischen Moduln bei gegebener Textur. Die im 1. Abschnitt genannten Annäherungsmethoden verstoßen alle gegen die Stetigkeitsbedingungen an den Grenzflächen der Kristallite. Huber und Schmid[30]) lassen die Grenzbedingungen absichtlich außer Betracht, geben überhaupt keine theoretische Begründung ihrer Methode. Voigt[66]) nimmt an, daß die Deformationen stetig durch die Grenzflächen hindurchgehen, die Formeln von Reuss[49]) beruhen auf der Stetigkeit der Spannungen. In der Wirklichkeit gilt aber der Satz, daß die tangentiellen

Deformationskomponenten und die normalen Spannungskomponenten stetig durch die Grenzflächen der Kristallite hindurchgehen.

Aus diesem Satz entwickle ich zuerst die Theorie für ein Lamellenaggregat: die Kristallite haben die Form dünner Lamellen mit parallelen Grenzebenen und die Einzellamellen weisen alle möglichen Orientierungen der gegebenen Textur, regellos verteilt, auf. Im Walzblech ist dieser Aufbau mit großer Annäherung realisiert.

Ich nehme ein raumfestes Achsenkreuz mit der Z-Achse in der Lamellennormale an. An die Stelle des gewöhnlichen Ausdrucks der freien Energie entweder in sechs Spannungs- oder sechs Deformationskomponenten tritt eine quadratische Funktion derjenigen sechs Variablen, die durch die Grenzflächen der Lamellen stetig hindurchgehen und daher bei homogener Deformation im ganzen Aggregat konstant sein mögen: Z_z, Z_y, Z_x, x_x, y_y, x_y. Diesen unabhängigen Variablen paßt sich als Potentialfunktion die Funktion φ an, definiert durch:

$$2\varphi = X_x x_x + Y_y y_y + X_y x_y - z_z Z_z - z_y Z_y - z_x Z_x. \tag{2}$$

Der Mittelwert $\overline{\varphi}$ für das ganze Aggregat läßt sich das eine Mal in den Vielkristallkonstanten des Aggregats, das andere Mal in den Einkristallkonstanten der Lamellen ausdrücken. Gleichsetzung dieser beiden Ausdrücke ergibt Formeln zur Berechnung der Aggregatskonstanten.

Das Walzaggregat hat rhombische Symmetrie mit den W-, Q- und N-Richtungen als Hauptachsen. Wenn S_{ik} die Voigtschen Moduln des Aggregats bezeichnen, hat die Funktion 2φ der Gleichung (2) den Mittelwert:

$$2\overline{\varphi} = \frac{S_{22}}{S_{11}S_{22} - S_{12}^2} x_x + \frac{S_{11}}{S_{11}S_{22} - S_{12}^2} y_y - 2\frac{S_{12}}{S_{11}S_{22} - S_{12}^2} x_x y_y + \frac{1}{S_{66}} x_y^2 - S_{44} Z_y^2 - S_{55} Z_x^2 + \cdots \tag{3}$$

Ich habe nur die Glieder hingeschrieben, die ich weiter benutzen werde.

Jetzt berechne ich φ für eine Einzellamelle, deren Hauptachsenkreuz $X^0 Y^0 Z^0$ in bezug auf das raumfeste WQN-System durch das Transformationsschema

	W	Q	N
X^0	a_1	b_1	c_1
Y^0	a_2	b_2	c_2
Z^0	a_3	b_3	c_3

(4)

festgelegt worden ist.

Die s'_{ik} der Einzellamelle in bezug auf das WQN-System lassen sich für reguläre Kristalle in den Hauptmoduln s_{ik} des Einkristalls durch die Formeln:

$$\left.\begin{aligned} s'_{11} &= s_{11} - 2s\,\Sigma a_i^2 a_k^2 \quad \text{usw.} \\ s'_{44} &= s_{44} + 4s\,\Sigma b_i^2 c_i^2 \quad \text{„} \\ s'_{12} &= s_{12} + s\,\Sigma a_i^2 b_i^2 \quad \text{„} \\ s'_{14} &= 2s\,\Sigma a_i^2 b_i c_i \quad \text{„} \\ s'_{15} &= 2s\,\Sigma a_i^3 c_i \quad \text{„} \\ s'_{16} &= 2s\,\Sigma a_i^3 b_i \quad \text{„} \\ s'_{56} &= 4s\,\Sigma a_i^2 b_i c_i \quad \text{„} \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

ausdrücken, wo s das Maß der Anisotropie:

$$s = s_{11} - s_{12} - \tfrac{1}{2} s_{44} \tag{6}$$

bezeichnet. Es gilt dann:

$$2\bar{\varphi} = \bar{\sigma}_{11} x_x^2 + \bar{\sigma}_{22} y_y^2 + 2\bar{\sigma}_{12} x_x y_y + \bar{\sigma}_{66} x_y^2 - \bar{\sigma}_{44} Z_y^2 - \bar{\sigma}_{55} Z_x^2 + \cdots \tag{7}$$

Hier sind die $\bar{\sigma}_{ik}$ Mittelwerte über gewisse Determinantenquotienten:

$$\sigma_{11} = \frac{s'_{22}\,s'_{66} - s'^2_{26}}{\Sigma},$$

$$\sigma_{22} = \frac{s'_{11}\,s'_{66} - s'^2_{16}}{\Sigma},$$

$$\sigma_{12} = \frac{s'_{16}\,s'_{26} - s'_{12}\,s'_{66}}{\Sigma},$$

$$\sigma_{44} = \frac{\begin{vmatrix} s'_{44} & s'_{41} & s'_{42} & s'_{46} \\ s'_{14} & s'_{11} & s'_{12} & s'_{16} \\ s'_{24} & s'_{21} & s'_{22} & s'_{26} \\ s'_{64} & s'_{61} & s'_{62} & s'_{66} \end{vmatrix}}{\Sigma}$$

$$\sigma_{55} = \frac{\begin{vmatrix} s'_{55} & s'_{51} & s'_{52} & s'_{56} \\ s'_{15} & s'_{11} & s'_{12} & s'_{16} \\ s'_{25} & s'_{21} & s'_{22} & s'_{26} \\ s'_{65} & s'_{61} & s'_{62} & s'_{66} \end{vmatrix}}{\Sigma} \tag{8}$$

mit

$$\Sigma = \begin{vmatrix} s'_{11} & s'_{12} & s'_{16} \\ s'_{21} & s'_{22} & s'_{26} \\ s'_{61} & s'_{62} & s'_{66} \end{vmatrix} \tag{9}$$

Gleichsetzung der Koeffizienten von (3) und (7) und Lösung der erhaltenen Gleichungen ergibt für die S_{ik} des Aggregats

$$\left.\begin{aligned} S_{11} &= \frac{\bar{\sigma}_{22}}{\sigma}, & S_{66} &= \frac{1}{\bar{\sigma}_{66}}, \\ S_{22} &= \frac{\bar{\sigma}_{11}}{\sigma}, & S_{44} &= \bar{\sigma}_{44}, \\ S_{12} &= \frac{-\bar{\sigma}_{12}}{\sigma}, & S_{55} &= \bar{\sigma}_{55}, \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

wo

$$\sigma = \bar{\sigma}_{11}\bar{\sigma}_{22} - (\bar{\sigma}_{12})^2. \tag{11}$$

Die Umkehrungen von S_{44}, S_{55} und S_{66} ergeben die verschiedenen Torsionsmoduln des Aggregats. Um den Dehnungsmodul E_χ in eine Richtung der Walzebene, die mit der W-Richtung den Winkel χ einschließt, zu ermitteln, berechne ich zuerst das betreffende $S_{\chi\chi}$ nach der Regel

$$S_{\chi\chi} = S_{11}\cos^4\chi + (2S_{12} + S_{66})\cos^2\chi\sin^2\chi + S_{22}\sin^4\chi \tag{12}$$

und schreibe schließlich:

$$E_\chi = \frac{1}{S_{\chi\chi}}. \tag{13}$$

Bei Walzblechen wird gemittelt über zwei, höchstens drei Vorzugsorientierungen der Kristallite, eine kurze Rechnung führt also zum Ziel.

Etwas verwickelter ist der Verlauf bei den axialen Texturen, wie sie bei gezogenen, gedehnten und elektrolytischen Aggregaten vorkommen: die Kristallite haben mehr oder weniger ausgesprochene Faserform parallel einer Vorzugsrichtung im Aggregat und ihre Achsenorientierungen sind symmetrisch um diese Richtung verteilt. Hier berechne ich zuerst die Moduln für ein Lamellenaggregat parallel der Symmetrieachse, diese wird als X-Achse gewählt, während die Lamellennormale wie vorher Z-Achse ist. Die Lamellen besitzen alle Orientierungen, die bei der wirklichen Textur auftreten, jede Mittelung ist also eine Integration. Aus den S_{ik} des Lamellenaggregats folgen dann die Modulwerte des axialen Faseraggregats in bezug auf die Achsenrichtung nach den Formeln:

$$\frac{1}{E} = S_{11} - S_{12}\frac{S_{12} - S_{13}}{S_{22} - S_{23}}, \tag{14}$$

$$\frac{1}{G} = \sqrt{S_{44}S_{66}}, \tag{15}$$

die ich an anderer Stelle beweisen werde. Einfache Mittelung der Moduln aller möglichen Lamellenaggregate parallel der Symmetrieachse würde ergeben:

$$\frac{1}{E} = S_{11}, \tag{14a}$$

$$\frac{1}{G} = \frac{1}{2}(S_{44} + S_{66}); \tag{15a}$$

bei kleiner Anisotropie des Einkristalls genügen letztere Gleichungen vollständig, bei großer Anisotropie ergeben sie eine gute zweite Annäherung (Abweichungen unter 1%).

Noch etwas verwickelter wird die Rechnung bei Körneraggregaten, d. h. Gebilden aus ungefähr isodiametrischen Kristalliten mit Grenzflächen in allen möglichen Lagen, wie sie bei quasiisotropen und anderen Guß- und Rekristallisationstexturen auftreten. Wiederum benutze ich zuerst die Formeln (10) und (11), diesmal bei einem Lamellenaggregat, wo die Einzellamellen alle möglichen Orientierungen, regellos verteilt und gleich häufig, aufweisen. Früher habe ich[7]) die elastischen Konstanten eines solchen Aggregats u. a. für reguläre Kristalle ausgearbeitet; eine klare Übersicht der erhaltenen Gleichungen findet sich in einer Arbeit von H. Röhl[52]), Wiederholung wäre überflüssig. So ein Lamellenaggregat ist noch nicht genau isotrop, die spezielle Lage der Grenzebenen macht sich noch bemerklich, indem die Moduln parallel dieser Ebene und senkrecht zu ihr noch Unterschiede bis 4% aufweisen. Um genaue Modulwerte für ein wirklich isotropes Aggregat zu erhalten, habe ich früher das Körneraggregat ersetzt durch ein ziemlich gekünsteltes „sekundäres Lamellenaggregat". Für dieses habe ich bei Al, Au, Messing, Zn und Cd, später Röhl[52]) bei Ag und Au die Aggregatsmoduln berechnet und sehr gute Übereinstimmung mit den empirischen Werten erhalten. Später ist es mir gelungen, die Moduln des Körneraggregats zu berechnen aus den elastischen Konstanten des einfachen Lamellenaggregats; die betreffenden Formeln werde ich an anderer Stelle ableiten. Ich habe sie benutzt für die Berechnung der Isotropiemoduln von Cu und Fe, die im folgenden in den Tabellen 1 und 4 aufgenommen sind. Die älteren Rechnungsergebnisse von Röhl und mir selbst brauchen nicht abgeändert zu werden (sie finden sich zum Teil in den Tabellen 2 und 3), denn die verbesserten Werte von E und G für isotropes Al, Ag, Au, Zn und Cd stimmen innerhalb 0,1% mit den früheren überein; auch die einfachen Mittelungen der nach (10) berechneten Werte von S_{11}, S_{22} und S_{33} bzw. S_{44}, S_{55} und S_{66} im Lamellenaggregat ergeben übrigens schon recht gute Annäherungen der betreffenden Werte im isotropen Körneraggregat.

Somit ist für beinahe alle bis jetzt aufgefundenen Texturen der regulären Metalle eine Berechnungsweise der Aggregatsmoduln gegeben, die sich nur im Falle der Isotropie etwas umständlich gestaltet. Die einzige Ausnahme ist die Ringfasertextur gewisser Gußaggregate. Auch hier läßt sich die Rechnung mit einiger Mühe durchführen, die Textur ist aber so wenig vollständig ausgeprägt, und auch die idealisierende Annahme der

regellosen Mischung aller vorkommenden Orientierungen, worauf meine Methode beruht, ist so wenig erfüllt, daß sich hier nicht mehr als qualitative Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Werten erwarten läßt. Ich begnüge mich deshalb hier mit einer zweiten Annäherung, indem ich die radiale Faser durch Lamellen senkrecht zur Stabsachse ersetze. Die anderen berechneten Werte der Abschnitte 3 bis 7 beanspruchen bei idealer Textur exakte Gültigkeit für die Walzbleche, Annäherung mit möglichen Fehlern unter 1% für die Faser- und Körneraggregate.

3. Kupfer. Dieses Metall eignet sich besonders für unseren Zweck. Nicht nur liegen viele *E*- und *G*-Messungen sowie Texturbestimmungen vor, doch unter diesen sind die Untersuchungen von Weerts[68]) ausgezeichnet durch den Umstand, daß er viele Moduln und die Textur an demselben Walzblech bestimmt hat. Leider ist der Ausgangspunkt der Rechnung etwas unsicher: die vorläufigen Einkristallkonstanten von Goens und Weerts[23]) vertragen sich schlecht mit den späteren Messungen Kimuras[35]). Merkwürdigerweise steckt in der früher zitierten Arbeit von Weerts[68]) noch eine dritte Gruppe von Einkristallkonstanten. Nach der Rekristallisierung seines Kupferwalzblechs fand er nämlich bei der Röntgenuntersuchung einheitliche [100]-Textur über die ganze Blechdicke, und die starke bleibende Dehnung schon bei 3,5 kg/mm² Ziehspannung wies auch auf Einkristallcharakter hin. Dasselbe hatten Glocker und Widmann[19]) schon früher gefunden, ihr Röntgenbild von rekristallisiertem Kupfer enthielt lauter scharfe Flecken ohne die Spur einer Streuung; außerdem fand Köster[39]) Festigkeit und Dehnung bei rekristallisiertem Kupfer wie bei einem Einkristall. Nun hat Weerts bei seinem rekristallisierten Blech die Dehnungsmoduln *E* in sieben Richtungen gemessen; aus diesen Werten zusammen mit der Bridgmanschen[5]) Kompressibilität habe ich eine dritte Gruppe von Cu-Einkristallkonstanten berechnet, die ich weiter mit Cu*W* bezeichnen werde. Diese Konstanten schließen sich sehr gut den Weertschen Messungen an, was bei den von Weerts selbst angenommenen *GW*-Konstanten nicht der Fall ist:

Tabelle 1a. Dehnungsmoduln bei rekristallisiertem Cu (in 10^4 kg/mm²).

Winkel mit *W*-Richtung	0°	15°	30°	45°	60°	75°	90°
E berechnet aus Cu GW .	0,68	0,77	1,07	1,33	1,07	0,77	0,68
E „ „ Cu W . .	$0{,}68_5$	0,77	1,02	1,22	1,02	0,77	$0{,}68_5$
E gemessen	0,70	0,80	1,01	1,23	1,02	0,76	0,67

Von den neuen Konstanten s_{ik} (vgl. Tabelle 1) stimmen s_{11} und s_{12} fast genau überein mit den Werten von Goens und Weerts, s_{44} beinahe

Tabelle 1. Kupfer.

Einkristallkonstanten		GW [23]	W	K [35]	
	$10^{13} \cdot s_{11}$	15,0	14,9	12,91	
	$10^{13} \cdot s_{12}$	− 6,3	− 6,25	− 5,23	
	$10^{13} \cdot s_{44}$	13,3	16,1	16,36	
	$10^{13} \cdot s$	14,65	13,1	9,96	
Aggregatkonstanten		**berechnet**			**gemessen**
A. *Isotropie*	$10^{-11} \cdot E$	12,91	11,62	12,11	12,3 Grüneisen [25])
	$10^{-11} \cdot G$	$4{,}78_5$	$4{,}26_5$	4,48	4,55 „
	θ	333	314	325	309 Debye [11])
					315 Nernst-Lindemann [46])
					321 Klinkhardt [36])
					316–323 Eucken-Werth [14])
B. *Gußtextur* [10])	$10^{-11} \cdot E$	10,02	9,40	10,21	10,3–11,1 Voigt [65])
[100] ⊥ Abkühlungsfläche	$10^{-11} \cdot G$	5,27	4,66	4,86	4,2– 4,95 „
C. *Rekrist.-Textur* [55])	$10^{-11} \cdot E$	13,0	12,2	12,6	> 12,45 Kawai [32])
1000° [112]	$10^{-11} \cdot G$	3,60	3,42	3,81	< 4,18 „ [33])
D. *Elektrolytische*	$10^{-11} \cdot E$	14,84	12,93	13,12	12,0 Voigt [62])
Wachstumstextur [18])	$10^{-11} \cdot G_1$	5,43	4,68	$4{,}78_5$	4,53 „
[110]	$10^{-11} \cdot G_2$	3,59	3,42	3,80	3,85 „
E. *Walztextur* [68])					
$a : b = 1 : 1$	$10^{-11} \cdot E_0$	16,1	14,1	14,3	13,65 Weerts [68])
a) N [1 1 0]	$10^{-11} \cdot E_{15}$	14,25	12,7	13,1	12,85 „
W [1 $\bar{1}$ 2]	$10^{-11} \cdot E_{30}$	11,6	10,6	11,3	11,6 „
Q [$\bar{1}$ 1 1]	$10^{-11} \cdot E_{45}$	10,6	9,8	10,7	10,7 „
b) N [1 1 2]	$10^{-11} \cdot E_{60}$	11,6	10,6	11,3	11,4 „
W [$\bar{1}$ $\bar{1}$ 1]	$10^{-11} \cdot E_{75}$	14,25	12,7	13,1	12,75 „
Q [$\bar{1}$ 1 0]	$10^{-11} \cdot E_{90}$	16,1	14,1	14,3	13,8 „
F. *Ziehtextur* [56])	$10^{-11} \cdot E$	14,48	12,47	12,90	11,8–12,55–13,4 Kawai [32])
[1 1 1] : [100] = 3 : 2					10,9–13,25 Müller [45])
	$10^{-11} \cdot G$	4,66	$4{,}23_5$	4,35	4,71–4,38–4,46 Kawai [33])
					3,89! Kikuta [34])
					4,72! 5,3! Jokibe-Sakai [31])
G. *Dehnungstextur*	$10^{-11} \cdot E$				11,8 —12,5 Kawai [32])
	$10^{-11} \cdot G$				4,61— 4,36 „ [33])
H. *Stauchungstextur* [70])	$10^{-11} \cdot E$	16,25	13,97	14,00	
[1 1 0]	$10^{-11} \cdot G$	3,85	3,42	3,80	

ebensogut mit dem Wert Kimuras. Es ist unmöglich, von vornherein die Wahl zu treffen zwischen den verschiedenen Einkristallkonstanten, ich habe daher alle Rechnungen mit den drei Parametersystemen GW, W und K durchgeführt, um dann durch Vergleichung der berechneten und gemessenen Werten ein Urteil zu bilden über die Genauigkeit der verschiedenen Parametersysteme.

In der Tabelle 1 habe ich die Modulwerte für viele Texturen zusammengestellt; nach dem Vorbild Röhls[52]) habe ich auch die charakteristischen Temperaturen Θ für die regellos geordneten Aggregate, berechnet nach Debyes[11]) bekannter Formel mit der Korrektur Borns[4]) für neuere h-, k- und N-Werte, aufgenommen.

Mit einer einzigen Ausnahme sind sämtliche Zahlenwerte der Tabelle berechnet mit den Formeln des 2. Abschnitts aus der Annahme der regellosen Verteilung aller in der gegebenen Textur möglichen Orientierungen. Die Ausnahme betrifft das Walzblech Weerts. Hier sind für die Kristallite der Orientierung a zwei Lagen symmetrisch zur W-Richtung möglich. Nach Tammann und Meyer[61]) treten diese zwei Orientierungen in starkgewalztem Kupfer abwechselnd in Lamellenpaketen senkrecht zur Q-Richtung auf: die (110)-Flächen in der Walzebene spalten sich in schmale, schließlich ultramikroskopisch schmale Streifen parallel der W-Richtung auf. Ein Kristallit der Orientierung a ist also eigentlich selbst ein Lamellenaggregat; ich habe nach der Theorie des 2. Abschnitts zuerst die elastischen Parameter dieser Zwillingskristalle berechnet, dann für diese und die b-Kristalle zusammen die Aggregatsmoduln. Dabei ergab sich, daß die Zwillinge Werte für s_{11}, s_{22}, s_{12} aufweisen exakt gleich den s_{22}, s_{11}, s_{12}-Werten der Kristalle b; bei Mischung im Verhältnis 1 : 1 tritt daher tetragonale statt rhombischer Symmetrie auf, und die auffallende Gleichwürdigkeit der W- und Q-Richtungen im gewalzten Kupferblech ist damit zwanglos erklärt.

Vielerlei läßt sich aus der Tabelle 1 ablesen. Erstens werden die verschiedenen Werte der Moduln befriedigend erklärt. Qualitativ stimmt alles: der niedrige E-Wert und das große G des Voigtschen gegossenen Kupfers, der Verlauf der E-Werte im Walzblech, die E-Zunahme und G-Abnahme bei den Zugversuchen von Müller und Kawai, auch der sehr geringe Wert des einen Torsionsmoduls in der historischen Elektrolytplatte Voigts; nur die hohen G-Werte der gezogenen Drähte von Jokibe und Sakai bleiben vorläufig rätselhaft.

Quantitativ stimmen die empirischen *Isotropiedaten* bis auf 2% zu den Einkristallkonstanten Kimuras, ebensogut oder noch besser zu ver-

schiedenen Zwischenwerten zwischen den GW- und W-Konstanten. Ebenso schön ist die Übereinstimmung bei dem einzigen Aggregat mit wirklich gemessener Textur, dem *Walzkupfer* Weerts. Wählt man als Konstanten (CuZ)-Werte auf $^1/_4$ der Strecken zwischen den übereinstimmenden W- und GW-Konstanten, und bringt man die Streuung in Rechnung, indem man die große Mehrheit von Kristalliten, die mehr oder weniger von den Vorzugsorientierungen abweichen, ersetzt durch einen Bruchteil Kristallite in regelloser Anordnung, so kommen die Moduln des Weertschen Walzblechs sehr schön heraus. Dasselbe gilt von den Konstanten Kimuras, wie Tabelle 1b zeigt.

Tabelle 1b. Walzblechmoduln ($\cdot 10^{-11}$).

	0°	15°	30°	45°	60°	75°	90°
Ber. $^2/_3 Z + {}^1/_3 Is$	13,8	12,9	11,2	10,6	11,2	12,9	13,8
Gemessen	13,65	12,85	11,6	10,7	11,4	12,75	13,8
Ber. $^5/_6 K + {}^1/_6 Is$	13,95	12,95	11,4	10,95	11,4	12,95	13,95

Bei der Walztextur ist also quantitative Übereinstimmung nicht ausgeschlossen.

Dasselbe gilt von der *Ziehtextur*: die Modulwerte Müllers vertragen sich vorzüglich mit der Umorientierung einer ursprünglichen modifizierten Gußtextur (Müller ging aus von Walzdraht von 16 mm) in die ideale Ziehtextur. Unerklärt bleiben die hohen Werte von Jokibe und Sakai, besonders der Extremwert von 5,3 bei einem hartgezogenen Draht aus Handelskupfer. Diese enorme Erhöhung des Torsionsmoduls ist um so merkwürdiger, da in demselben Jahre in demselben Laboratorium Hondas Kikuta bei einem anderen hartgezogenen Kupferdraht den niedrigen Extremwert 3,89 fand. Beide Untersuchungen zielten auf die Änderung von G mit der Temperatur hin, der Absolutwert des Moduls war für beide Nebensache und ein Fehler von wenigen Prozenten bei der Dickenmessung (bei dünnen Drähten sowieso eine heikle Sache) würde, dank der vierten Potenz, die Abweichungen erklären. Vielleicht beruhen beide Abweichungen also auf Messungsfehlern. Ist dies nicht der Fall, so lassen sie vermuten, daß das Verhältnis 3 : 2 der Vorzugsorientierungen in Kupferdraht sich in beiden Richtungen ändern kann. Für reine [111]- bzw. [100]-Textur ist der G-Wert nach den Konstanten Kimuras 3,56 bzw. 16,36; eine ziemlich kleine Erhöhung des [100]- oder [111]-Anteils würde die Abweichungen auch erklären.

Die Übereinstimmung bei der *Gußtextur* ist so gut, wie man bei der bestenfalls unvollständigen Textur der Gußstücke erwarten darf, die Ab-

weichungen sind mäßig und lassen sich durch ungeordnete Kristallite und Poren erklären. Größer sind die Abweichungen, besonders von E, beim *Elektrolytkupfer* Voigts. Die Messung ist 50 Jahre alt, ich habe aber zu viele Messungen von W. Voigt auf den verschiedensten Gebieten bestätigt gesehen, um an grobe Ungenauigkeiten der Messung zu denken. Vielleicht ist die Erklärung folgende: Bekanntlich sind elektrolytische Niederschläge oft porös und nach der geläufigen Auffassung des Wachstumsvorgangs möchten diese Poren hauptsächlich Hohlkanäle senkrecht zur Kathode sein. Eine solche Porosität wird E und G_2 (das C_{66} der Platte mit Z in der Normale) stärker verkleinern als G_1 (das C_{44} der Platte); außerdem wird Streuung um die Ideallage E weiter erniedrigen, G_2 erhöhen, G_1 ziemlich ungeändert lassen. Dies ergibt zusammen eine starke Verkleinerung des berechneten E, eine geringere von G_1 und einen vielleicht ungeänderten G_2-Wert, in bester Übereinstimmung mit den Voigtschen Messungen von 1883.

Die übrigen Daten der Tabelle 1 beziehen sich alle auf die Messungen Kawais. In den Jahren 1930 und 1931 erhielt Kawai[32]) [33]) sehr merkwürdige Ergebnisse beim Ziehen und Recken von dicken Kupferdrähten. Er maß E und G bei verschiedenen Ziehgraden, sodann den Verlauf ihrer Werte nach Glühen der Drähte bei verschiedenen Temperaturen bis 700 bzw. 900°. Die verschiedenen Kurven zeigen einen deutlichen Knick bei 300°, hier fängt die Rekristallisation an und man darf annehmen, daß die inneren Spannungen hier ausgeglichen sind. Zuerst ergibt sich, daß sowohl E wie G durch diese Spannungen herabgesetzt waren, am meisten bei den niederen Ziehgraden, was sich vielleicht durch die Aufhebung mancher Spannungen während der Umorientierung bei schärferem Ziehen erklären läßt. Der Gitterfaktor tritt also deutlich hervor und wirkt nach der vorhergenannten Regel von Honda-Kawai.

Die Modulwerte nach Ausglühen auf 300° gehören zur spannungslosen Ziehtextur. Sie stimmen gut zu einer stufenweisen Annäherung an die Schmid-Wassermann-Textur (60% [111], 40% [100]). Auffallend ist dabei, daß E erst schnell und dann langsam ansteigt, während G zuerst schnell sinkt und dann langsam zunimmt; dies scheint anzudeuten, daß beim fortschreitenden Ziehen zuerst ein Übermaß von Kristalliten in die [111]-Lage einlenkt und bei höheren Ziehgraden mit weiter zunehmender [111]-Orientierung auch mehrere Kristallite in die zweite Lage einlenken. Beim Walzen von Kupferplatten fanden Tammann und Meyer[61]) eine analoge Erscheinung, hier trat zuerst vorherrschend die Orientierung b der Tabelle 1 auf, mit [111] in der Walzrichtung.

Die Rekristallisation, die bei 300° anfing, brachte eine scharfe E-Abnahme und G-Zunahme bis etwa 600°. Hier (bei einer der fünf Proben schon bei 400°) lag ein zweiter Umkehrpunkt, E begann wieder zu wachsen und G abzunehmen. Leider hat Kawai den E-Verlauf nur bis 700° verfolgt, bei G geht er bis 900° und sieht hier einen starken Rückgang, besonders bei der Probe vom höchsten Ziehgrad.

Den ersten Teil dieser merkwürdigen Änderungen (bis 600°) erklärt Kawai wohl mit Recht durch Umorientierung der Kristallite. Bei dem zweiten Teil stellt er eine ansehnliche Kornvergrößerung fest und macht diese verantwortlich für die Abnahme von Brinellhärte und Torsionsmodul. Für erstere Festigkeitseigenschaft mag dies zutreffen, es ist aber nicht leicht einzusehen, wie Kornvergrößerung für sich den rein elastischen Torsionsmodul (und nicht den Youngschen Modul) erniedrigen kann: das G der isotropen Vielkristalle läßt sich doch auch berechnen aus den Konstanten des Einkristalls und zeigt nirgends eine solche Extraänderung. Der Versuch liegt nahe, die drei wahrgenommenen Erscheinungen: Kornvergrößerung (von 0,1 μ bei 500° auf 25 μ bei 900°), schwache E-Zunahme (von 12,4 hinauf) und starke G-Abnahme (von 4,85 auf 4,22) zu erklären durch eine einzige Ursache: neue Rekristallisierung. Und in der Tat fanden Schmid und Wassermann[55]) bei 1000° eine ganz neue Textur: der Draht hat keine elastische Nachwirkung, verhält sich wie ein Einkristall mit [112] in der Drahtachse. Die Rechnung ergibt für diesen Kristall E und G (nach Kimuras Konstanten) gleich 12,6 bzw. 3,8 — die merkwürdigen E- und G-Änderungen von 600° an lassen sich also vollständig erklären durch eine Annäherung an diese Endlage, die bei 1000° erreicht sein würde. Bei dieser Erklärung ist Kawais Hilfshypothese überflüssig; es wäre interessant, wenn eine nachträgliche Ergänzung der schönen Versuchsreihe Kawais mit Röntgenanalyse und höheren Glühtemperaturen die hier gegebene Erklärung bestätigen würde.

Kawai hat auch Reihen von E- und G-Messungen bei *gedehntem Kupfer* (stretched copper) ausgeführt. Der Verlauf der Modulwerte wird durch die Eigenspannungen einigermaßen verhüllt; nimmt man diese durch Glühung auf 300° weg, so bleibt eine gleichmäßige E-Zunahme und G-Abnahme bei zunehmender Reckung. Die Erscheinungen lassen sich deuten als eine Annäherung an die Ziehtextur — dabei ist von einem schnelleren Einlenken in die [111]-Lage nichts zu verspüren, was sich erwarten ließ, wenn meine Erklärung der [111]-Voreilung beim Ziehen richtig ist: beim Dehnen fehlt ja die Walzwirkung der Ziehdüse. Ob das gedehnte Kupfer auch die [112]-Rekristallisierung bei 1000° aufweist, geht aus der Unter-

suchung Kawais nicht hervor, er hat den Dehnungsmodul nur bis 700° Glühtemperatur und den Torsionsmodul überhaupt nicht nach stärkerem Glühen gemessen.

Somit sind bei Kupfer die Moduln bei allen bis jetzt bekannten Texturen untersucht. Der Mischungsfaktor trat ans Licht als eine vermutliche Porosität des Voigtschen Elektrolytkupfers, der Gitterfaktor mit voller Gewißheit in den Eigenspannungen besonders der Anfangszieh- und Reckgrade Kawais; diese Spannungen erniedrigten beide Moduln und ließen sich durch Glühen auf 300° beseitigen. Übrigens werden alle Moduländerungen restlos erklärt durch den Texturfaktor.

Vollständigkeitshalber habe ich noch für die Stauchungstextur Wevers[70]) E und G berechnet; das eventuelle Auffinden von hohen E- und niederen G-Werten wäre eine Bestätigung der einigermaßen auffallenden [110]-Textur.

Zum Schluß einige Worte über die Einkristallkonstanten. Aus der Tabelle 1 geht deutlich hervor, daß weder die GW- noch die W-Konstanten gute Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Moduln liefern. Wohl ist dies der Fall sowohl mit verschiedenen Zwischenwerten (man nehme z. B. die Mittelwerte M oder die früher definierten Werte Z zwischen GW- und W-Konstanten) als mit den Konstanten Kimuras. Die Ungenauigkeit der Modulmessungen, der Texturbestimmungen und schließlich auch meiner Rechnungen (die gleichmäßige Mischung aller in der Textur vorhandenen Lagen von Kristalliten ist wohl nirgends verwirklicht) erlaubt nicht, zwischen den möglichen Konstantenwerten die Wahl zu treffen. In der Tabelle 1c habe ich die in Betracht kommenden Parametersysteme zusammengestellt mit den s_{ik} von Silber und Gold:

Tabelle 1c. Einkristallkonstanten der Cu-Metalle.

	Cu GW	Cu $M-Z$	Cu W	Cu K	Ag R	Au G	Au R
$10^{13} \cdot s_{11}$	15,0	15,0	14,9	12,91	23,2	22,7	24,5
$10^{13} \cdot s_{12}$	− 6,3	− 6,3	− 6,25	− 5,23	− 9,93	− 10,35	− 11,3
$10^{13} \cdot s_{44}$	13,3	15,05 ± 0,35	16,1	16,36	22,9	22,9	25
$\cdot \frac{s_{12}}{s_{11}}$	− 0,42	− 0.42	− 0,42	$-0{,}40_5$	− 0,43	− 0,46	− 0,46
$\cdot \frac{s_{44}}{s_{11}}$	0,89	1,00 ± 0,02	1,08	1,27	0,99	1,01	1,02

Die Zwischenwerte M bis Z teilen mit den Konstantensystemen von Silber und Gold die Eigenschaft, daß s_{11} und s_{44} annähernd gleich sind. Ob diese Gleichheit irgendeinen tieferen Sinn hat, weiß ich nicht, jedenfalls

bilden diese Kupfereinkristallkonstanten mit denen von Silber und Gold eine regelmäßige Folge, wie so manche andere Parameter der Cu-Metalle. Die verworfenen *GW*- und *W*-Konstanten weisen dieses Regelmaß nicht auf, ebensowenig die sonst tadellosen Konstanten Kimuras — aus diesem Grunde möchte ich vorläufig die Parametergruppe *M*—*Z* bevorzugen. Hoffentlich werden die Herren Goens und Weerts bald ihre definitiven s_{ik}-Werte veröffentlichen: sollten diese in der Nähe der *M*—*Z*-Werte liegen, so würde meine Theorie damit ihren heuristischen Wert bewiesen haben.

4. Aluminium. In großen Zügen benimmt sich Al wie Cu. Kawai[32] [33]) fand beim Ziehen *E*- und *G*-Erniedrigungen von etwa 2%, die bei Ausglühen auf 200° verschwanden: der Gitterfaktor wirkt also wie beim Kupfer, nur schwächer. Das ließ sich erwarten, denn wegen der kleinen Anisotropie des Al-Einkristalls sind bei der Kaltbearbeitung die Deformationsunterschiede und daher die inneren Spannungen viel geringer.

Weiter werden alle Moduländerungen durch die Textur erklärt, wenigstens qualitativ. Am besten ist die Ziehtextur untersucht worden. Diese ist nach Polanyi[47]) [111] + [100], beide Vorzugsorientierungen treten mit stark erhöhter Häufigkeit auf, wobei die erstgenannten die zahlreicheren sind. Mark und Weissenberg[44]) fanden gleichfalls beide Lagen. Nach E. Schmid und Wassermann[56]) ist der [100]-Gehalt verschwindend klein, nach Wever und W. Schmid[71]) deutlich wahrnehmbar. v. Göler und Sachs[24]) fanden bei sehr reinem Al-Draht das stärkere Hervortreten der [100]-Lage, die in ihrem anderen Draht höchstens andeutungsweise vorhanden war. Die Ziehtextur sieht also der des Kupfers ähnlich, das Mischungsverhältnis der beiden Vorzugsorientierungen ist verschoben in die Richtung eines größeren [111]-Gehalts, aber im allgemeinen nicht bis 100% [111], wie es im Landolt-Börnstein angegeben wird.

Daneben fanden sowohl v. Göler und Sachs wie Schmid und Wassermann[55]) bei nicht chemisch reinem Al nach Glühen auf 500° regellose Anordnung.

Soviel über die Textur, jetzt die Modulmessungen. Kawai[32]) [33]) untersuchte Handelsaluminium, das wohl nicht chemisch rein war. Dennoch scheinen alle vorhergenannten Änderungen aufzutreten, seine Kurven zeigen Knicke (wenn auch wenig scharf) bei 200 und 400°, und die Änderungen der Moduln stimmen vorzüglich zu der Annahme der Wever-Schmid-Textur beim Ziehen, einer weiteren Erhöhung des [100]-Gehalts beim Rekristallisieren und regelloser Verteilung bei 500° (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2. Aluminium.

Einkristallkonstanten		G I [20])	G II [21])	
	$10^{13} \cdot s_{11}$	15,7	15,90	
	$10^{13} \cdot s_{12}$	- 5,6	- 5,80	
	$10^{13} \cdot s_{44}$	35,7	35,16	
	$10^{13} \cdot s$	3,45	4,12	
Aggregatkonstanten		**berechnet**		**gemessen**
A. *Isotropie*	$10^{-11} \cdot E$	7,00$_5$	7,04	7,18 Grüneisen [25])
	$10^{-11} \cdot G$	2,61	2,61	2,69 „ [25])
	θ	404	394	369 Debye [11])
				398 Nernst-Lindemann [46])
	$\frac{E}{G}$	2,68	2,70	2,67 Grüneisen [25])
B. *Gußtextur* [100] ⊥ Abkühlungsfläche [10])	$\frac{E}{G}$		2,50	2,46—2,57 Voigt [65]) Mittelwert 2,52$_5$
C. *Rekrist.-Textur* (375°)	$\frac{E-E_{is}}{E_{is}}$		— 0,2%	— 0,15% Kawai [32])
[111] : [100] = 5 : 4(?)	$\frac{G-G_{is}}{G_{is}}$		+ 0,8%	+ 1% Kawai [33])
D. *Ziehtextur* [71])	$\frac{E-E_{is}}{E_{is}}$		+ 3%	+ 2% Kawai [32])
[111] : [100] = 3 : 1	$\frac{G-G_{is}}{G_{is}}$		— 2%	— 2% Kawai [33])

Die exakte [111]-Textur fordert eine größere E-Zunahme und G-Abnahme, um δ bzw. 5,4%. Als Beispiel der E-Erhöhung durch Kaltziehen wird oft die Messung Angenheisters[1]) angeführt. In der Tat fand dieser beim Kaltziehen eines weichen Al-Drahtes eine E-Zunahme von 5,3%; G aber zeigte nicht die korrespondierende Abnahme, sondern eine Zunahme von gar 7,4%. Dieses verblüffende Ergebnis erklärt sich, wenn man die beigegebenen Dichten betrachtet: das weiche Al war offenbar sehr porös ($\varrho = 2{,}6974$), ϱ nahm beim Drahtziehen nicht ab, wie gewöhnlich, sondern wurde 1% größer (2,7241). Bei der Bearbeitung sind offenbar die Kristallorientierungen ungefähr dieselben geblieben, die Poren aber verschwunden, somit haben sich die Moduln ziemlich gleichmäßig erhöht.

Neben Poren haben auch Unreinheiten einen großen Einfluß: Voigt[65]) fand bei verschiedenen Proben in derselben Richtung aus demselben dichten,

aber unreinen und inhomogenen Al-Gußstück E-Werte 6,06 bis 6,80, G-Werte 2,36 bis 2,64. Dies fällt um so mehr ins Gewicht wegen der geringen Anisotropie des Aluminiums — der Texturfaktor wird leicht verdeckt durch den Mischungsfaktor. Will man ersteren aufzeigen, so sollen nicht die Absolutwerte der Moduln, sondern ihre Verhältniszahlen verglichen werden. Diese Vergleichung findet sich in der Tabelle 2.

Die Übereinstimmung ist so gut, wie man in der gegebenen Lage erwarten kann. Die definitiven Einkristallkonstanten von Goens stimmen ein wenig besser mit den Modulwerten von Grüneisen als die vorläufigen G I. Die drei im 1. Abschnitt genannten Faktoren lassen sich alle erkennen; die G-Abnahme bei 500°, welche Kawai durch die Kornvergrößerung erklärte, läßt sich wiederum deuten durch den Texturfaktor (Übergang zur Isotropie).

5. Silber und Gold. Die Ergebnisse der Rechnungen von Röhl[52]) und von mir[7]) für isotropes Material sind zusammengestellt in der Tabelle 3, wo ich wegen 1c die Einkristallkonstanten fortgelassen habe:

Tabelle 3. Silber und Gold.

Aggregatkonstanten		Silber		Gold		
		ber. R. [52])	gem.	ber. G. [20])	ber. R. [52])	gem.
Isotropie	$10^{-11} \cdot E$	7,93	7,91 [25])	$7{,}66_5$	8,20	7,92 [25])
	$10^{-11} \cdot G$	2,90	2,88 [25])	2,68	2,89	2,77 [29])
	θ	216	215 [43])	151,5	161	170 [43])
			210 [13])			162 [26])

Bei Silber ist die Übereinstimmung ausgezeichnet: eine schöne Bestätigung der Einkristallkonstanten Röhls.

Die vollständige Deutung der Moduln für besondere Texturen scheint vorderhand nicht möglich. Die Gußstücke Voigts[65]) geben ein mittleres Verhältnis $E/G = 2{,}63$, während der Isotropiewert 2,73 beträgt, dies weist auf eine Gußtextur ähnlich der bei Kupfer und Aluminium hin; so viel ich weiß, ist die Gußtextur von Silber noch nicht untersucht worden.

Für die Ziehtextur besteht nach der Bestimmung von Schmid und Wassermann[56]) das Verhältnis [111]:[100] = 1:3. Ein solcher Draht würde einen E-Wert 5,97 aufweisen, tief unter dem Isotropiewert. Der Silberdraht von Schmid und Wassermann hat höchstwahrscheinlich eine spezielle Anfangstextur gehabt und einen großen Rest davon beibehalten; für die Vergleichung der gemessenen Modulwerte bei anderen Silberdrähten fehlen also Anhaltspunkte. Die niedrigen G-Werte von Jokibe-Sakai[31]) und Kikuta[34]) deuten auf einen viel größeren [111]-

Gehalt ihrer gezogenen Drähte, wie auch die alten E-Messungen von Wertheim[67]). Analyse dieser Angaben soll aufgeschoben werden, bis weitere Texturbestimmungen stattgefunden haben.

Ähnlich liegt die Sache bei Gold. Hier liegen zwei Messungen der Einkristallkonstanten vor, von Goens[20]) und Röhl[52]). Die vorläufigen s_{ik}-Werte von Goens haben einen möglichen Fehler von 5%, die Röhl-Werte weichen etwa 8% ab; nach den Moduln beim vermutlich isotropen Au II Grüneisens[25]) mögen die genauen Werte der Einkristallkonstanten ungefähr in der Mitte zwischen den Goens- und Röhl-Werten liegen. Hoffentlich veröffentlicht auch für Gold Herr Goens bald definitive Einkristallkonstanten.

Das gegossene Gold Voigts hat wie das Silber ein erniedrigtes Verhältnis E/G, wiederum läßt sich eine Textur wie bei Kupfer vermuten, wenn auch schwächer ausgeprägt.

Auch bei den gezogenen Drähten ist die Lage wie beim Silber. Nach Schmid und Wassermann[56]) ist die Ziehtextur [111] + [100], beide gleich stark vertreten. Sollte diese Gleichheit exakt gelten, so würde beim Drahtziehen aus isotropem Material der Dehnungsmodul sich erniedrigen und der Torsionsmodul sich erhöhen; bei einem kleinen Überschuß von [111] werden beide Moduln erhöht, bei noch größerem [111]-Übermaß sinkt schließlich der Torsionsmodul. Bei Golddraht von Jokibe und Sakai[31]) war G (reduziert auf 20^0) gleich 2,58, Kikuta[34]) fand 2,73. Soweit die Genauigkeit dieser Zahlen reicht, deuten sie auf eine Drahttextur mit über 60% [111] hin. Hiermit stimmen auch die Messungen von Portevin und Chevenard[48]). Diese nahmen wahr, daß der Torsionsmodul bei kaltgezogenem Golddraht nach Glühen (recuit) auf Temperaturen bis 150^0 ein wenig anstieg (bei 150^0 3%), um dann bei 200^0 Glühtemperatur weitere 6% und bei 225^0 noch einmal 7% anzusteigen; bei höheren Glühtemperaturen bis 430^0 ging G wieder einige Prozente zurück. Der erste Anstieg beruht ohne Zweifel auf dem Verschwinden der inneren Spannungen, die große Zunahme auf Rekristallisation, die bei 225^0 vollendet ist, während bei höherer Temperatur eine neue Orientierung aufzutreten scheint. Wo Portevin und Chevenard nur Verhältniszahlen geben und von Gold soviel ich weiß noch keine Rekristallisationstextur bekannt ist, ist Nachrechnen dieser Versuchsergebnisse unmöglich.

Untersuchungen bei Silber und Gold im Sinne der Messungen von Kawai und Weerts, unterstützt durch Röntgenanalyse des Materials in allen Stadien, wo auch die Moduln gemessen werden, versprechen wertvolle Daten. Im besonderen wäre es erwünscht, für ursprünglich isotropes

und anisotropes Material die Änderung der Textur beim Drahtziehen und Walzen zu verfolgen, es wird sich dabei wahrscheinlich zeigen, daß die Schmid-Wassermannschen Verhältniszahlen keine allgemeine Gültigkeit haben, doch sich auf Material bestimmter Herkunft beziehen. Durch genaue Modulmessungen desselben Materials in verschiedenen Zuständen könnte sodann der Einfluß des Gitterfaktors sauber abgetrennt werden, der z. B. beim Kupferblech Weerts nicht zutage getreten ist. Nach meiner Meinung hat dieser Faktor auch hier besonders für stark deformiertes Material nur untergeordnete Bedeutung und ist der Texturfaktor die Hauptursache der Moduländerungen.

6. Eisen. Eisen führt die Untersuchungen ins Gebiet der körperzentrierten Metalle, die bisher bestehende Analogie der Texturen hört jetzt auf.

Die Einkristallkonstanten sind von Goens und Schmid[22]) gemessen worden; von genau isotropen Aggregaten liegen keine Messungen vor. Annähernd isotrop waren nach dem Kriterium (1) das Eisen Fe I von Grüneisen[25]) und ein fast reines Eisen Hondas[27]), sie weichen in derselben Richtung von der Isotropie ab, die exakten Isotropiewerte liegen den Grüneisenschen ganz nahe. In der Tabelle 4 finden sich die berechneten und gemessenen Isotropiewerte, sie bestätigen die Einkristallkonstanten von Goens und Schmid. Weiter habe ich die *E*-Messungen derselben Forscher[22]) am gewalzten Elektrolyteisen aufgenommen zusammen mit den berechneten Werten für zwei verschiedene Texturen.

Letztere Zahlen bringen eine Berichtigung. Früher hatte ich[8]) die Rechnung durchgeführt mit der Textur von Kurdjumow und Sachs[41]), die auch von Goens und Schmid ihrer Rechnung zugrunde gelegt ist:

a) $N\,[100]$, $W\,[011]$,
b) $N\,[112]$, $W\,[1\bar{1}0]$,
c) $N\,[111]$, $W\,[11\bar{2}]$,

und eine ziemlich gute Übereinstimmung erhalten. Dabei hatte ich aber der dritten Vorzugslage einen ziemlich großen Einfluß zuerkannt, nach brieflicher Mitteilung von Herrn Goens war der Anteil dieser Lage aber annähernd Null. Außerdem hatte ich die Kristallite isodiametrisch angenommen, während sie im Walzblech gewiß Lamellenform haben, und den Einfluß der in Wirklichkeit beinahe fehlenden Grenzflächen senkrecht zur *W*-Richtung durch einen Rechenfehler noch vergrößert. Die Rechnung mit dem richtigen Verhältnis $a:b:c = 1:1:0$ und der richtigen Kristallitenform gibt wohl Annäherung an die empirischen Werte, es bleiben

aber große Unterschiede. Die Streuung kann diese nicht erklären, der Mischungsfaktor kann keinen merklichen Einfluß haben, Wegnahme eventueller Eigenspannungen würde nach dem Satz Hondas die kleine Abweichung in der *W*-Richtung zwar verringern, die weit größere in der *Q*-Richtung aber nicht merklich ändern, außerdem unmöglich die enorme Abweichung (über 20%) in der Richtung 45° erklären können. Ich habe die Rechnung noch einmal angesetzt mit einem größeren Anteil der Lage *c*), aber die Verbesserung war gering: bei Aggregaten mit größerem *a*-Gehalt ist überhaupt kein genügend großer *E*-Wert in der 45°-Richtung zu erzielen.

Es scheinen nur zwei Wege offen: entweder sind die Einkristallkonstanten sehr ungenau oder das Elektrolyteisen von Goens und Schmid hatte eine wesentlich andere Textur als das Elektrolyteisen von Kurdjumow und Sachs. Ersterer Annahme wird, wie schon bemerkt, von der Prüfung bei isotropem Eisen widersprochen. Viel wahrscheinlicher scheint die zweite Annahme. Erstens weicht die Textur von Kurdjumow und Sachs schon stark von den älteren Texturbestimmungen ab. Ettisch, Polanyi und Weissenberg[12], Wever[69]) und Körber[38]) fanden alle nur die Hexaederlage *a*; noch in 1927 nennt Glocker[17]) (100) als einzige Walztextur. Tammann und Heinzel[60]) fanden aber diese Hexaederlage zwar vorherrschend bei Walzgraden bis 50%, bei höheren Walzgraden aber spalten sich die Hexaederflächen in Lamellen mit Flächen der Oktaedergruppe, wozu neben (111) auch (112) gehört, auf; die neuen (111)-Flächen haben meist eine Oktaederhöhe, d. h. [112] in der Querrichtung und also [110] in der Walzrichtung. Bei großen Walzstichen sind schon bei 80% Walzgrad die (100)-Flächen fast verschwunden.

Nach diesem Ergebnis sollte es eigentlich wundern, daß Kurdjumow und Sachs noch so viel Hexaederflächen vorfanden. Die Erklärung scheint mir folgende: In den Deformationstexturen wirkt die Ausgangstextur lange nach; Tammann und Heinzel gingen aus von isotropen Flußeisenblöckchen, Kurdjumow und Sachs von Elektrolyteisen. Nach den Untersuchungen von Glocker und Kaupp[18]) hängt die Textur von Elektrolyteisen von der Zusammensetzung und Temperatur des Bades, von der Stromstärke, sogar von dem Kathodenmetall ab. Neben isotropen Blechen erhielten sie eins mit schwacher (100) + (110)-Textur; mehrere andere, darunter auch technisch übliche Methoden ergaben entweder starke (111)- oder mittelmäßige (112)-Textur. In dieser Sachlage scheint es erlaubt, für das Elektrolytblech von Goens und Schmid versuchsweise eine Textur (112) + (111) anzunehmen. Ich habe mehrere Verhältniszahlen versucht, sehr schöne Übereinstimmung (mit Abweichungen von

derselben Größenordnung wie die Unterschiede zwischen den verschiedenen gemessenen Werten für dieselbe Richtung) ergab die Textur (112):(111) = 3:1, wie Tabelle 4 zeigt. Dabei macht es keinen Unterschied, ob die Höhe der Oktaederfläche in der *W*-Richtung liegt, wie Kurdjumow und Sachs fanden, oder senkrecht dazu, in Übereinstimmung mit dem Ergebnis von Tammann und Heinzel.

Tabelle 4. Eisen.

Einkristallkonstanten		G. u. S. [22])			
	$10^{13} \cdot s_{11}$	7,57			
	$10^{13} \cdot s_{12}$	— 2,82			
	$10^{13} \cdot s_{44}$	8,62			
	$10^{13} \cdot s$	6,08			
Aggregatkonstanten		**berechnet**		**gemessen**	
A. *Isotropie*	$10^{-11} \cdot E$	21,21		$> 21{,}25$	Grüneisen [25])
				$> 20{,}87$	Honda [27])
	$10^{-11} \cdot G$	8,21		$< 8{,}30$	Grüneisen [25])
				$< 8{,}34$	Honda [27])
	θ	461,5		392—434	Eucken u. Werth [14])
		$\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b$ [41])	$\frac{3}{4}b + \frac{1}{4}c$?	G. u. S. [22])	
B. *Walztextur*					
a) N [1 0 0]	$10^{-11} \cdot E_0$	22,42	22,37	22,62	—
W [0 1 1]	$10^{-11} \cdot E_{15}$	19,95	21,49	21,26	21,89
b) N [$\bar{2}$ 1 1]	$10^{-11} \cdot E_{30}$	16,43	20,05	21,78	20,11
W [0 1 1]	$10^{-11} \cdot E_{45}$	15,30	19,87	20,06	20,41
c) N [1 1 $\bar{1}$]	$10^{-11} \cdot E_{60}$	17,20	21,72	23,67	22,33
W [0 1 1]	$10^{-11} \cdot E_{75}$	22,80	25,07	—	26,30
oder [1 1 $\bar{2}$]	$10^{-11} \cdot E_{90}$	25,64	27,02	26,74	27,34

Die angenommene Textur ist nicht mehr als eine Vermutung, die vom *E*-Verlauf merkwürdig gut bestätigt wird; falls das Eisenblech von Goens und Schmid noch vorhanden ist, könnte eine Röntgenprüfung vielleicht die Entscheidung bringen.

Prüfung anderer Moduln ist bis jetzt nicht möglich. Eine Gußtextur ist, soviel ich weiß, noch nicht bestimmt worden. Voigt[65]) fand für sechs verschiedene Gußstücke sehr gut übereinstimmende *E*- und *G*-Werte, nur wenige Prozente unter den Isotropiewerten, für *E* und *G* gleich viel. Der Voigtsche Gußstahl war somit wahrscheinlich isotrop, die Erniedrigung von *E* und *G* läßt sich auf den Mischungsfaktor zurückführen: Honda

und Tanaka[28]) sowie Grüneisen[25]) fanden E und G für Stahl etwas niedriger als für Eisen, außerdem mag der gegossene Stahl ($\varrho = 7{,}82_2 - 7{,}82_9$) einigermaßen porös gewesen sein.

Was die Ziehtextur anbelangt: alle Angaben einigen ich auf die einfache Faserung [110]. Die Rechnung ergibt unzweifelhaft für diese Textur eine starke Erhöhung des E und eine noch stärkere Erniedrigung des G vom Isotropiewert aus; die Messungen Kawais[32]) [33]) bei Stahl mit 0,15% C, dessen Moduln vor dem Ziehen fast genau die Isotropiewerte aufwiesen, zeigen aber nach Wegnahme der Eigenspannungen ebenso deutlich eine kleine Erniedrigung von E und eine merkliche Erhöhung von G. Letztere erklärt Kawai wiederum durch die Kornverfeinerung beim Ziehen, erstere durch den Texturfaktor, was mit der (110)-Textur nicht stimmt. Der Versuch liegt nahe, durch eine etwas abgeänderte Texturannahme für E und G zugleich Übereinstimmung zu erreichen und damit, wie beim Kupfer, die undurchsichtige Kornverfeinerung als Erklärungsgrund auszuschalten. Dies gelingt, wenn ich für den schwachen Ziehgrad der Kawaischen Untersuchung eine Streuung von der [110]- nach den [100]- und [010]-Richtungen hin annehme. Soviel ich weiß, ist diese Streuung nicht wahrgenommen; in einer Arbeit von Boas und Schmid[2]) wird aber bei der Einlenkung der Eisenkristallite in die [110]-Richtung für viele Kristalle der Weg über die (instabile) [100]-Richtung angenommen; besonders bei niederen Ziehgraden mögen viele Kristallite unterwegs steckengeblieben sein. Auch für diese Vermutung wäre eine Nachprüfung sehr erwünscht.

Ist meine Auffassung der Ziehtextur richtig, so müssen die dünnen hartgezogenen Drähte von Jokibe-Sakai[31]) und Kikuta[34]) weiter zur [110]-Textur vorgerückt sein und daher eine G-Erniedrigung zeigen. In der Tat wiesen erstere bei Eisen und C-armem Stahl G-Werte 7,83 bzw. 7,68 auf, während Kikuta bei ähnlichen Drähten nach Ausglühen auf 900° 8,07 fand, für Stahl nahezu den Isotropiewert. Die Moduln bei gezogenen nichtrekristallisierten Drähten stimmen also zu einer [110]-Textur, wenn auch unvollständig ausgebildet. Ähnliches ergeben die alten E-Messungen Wertheims[67]). Die Deutung seiner Tabellen ist nicht leicht wegen der großen Unregelmäßigkeiten und des Mitspielens bleibender Dehnungen. Jedoch gibt seine Tabelle für Eisen „recuit au rouge sombre", also nach einem Glühen, wobei wohl die Spannungen entfernt, nicht aber vollständige Rekristallisierung eingetreten ist, für Belastungen bis 25 kg/mm² einen E-Wert 22,7, bis 15 kg/mm² sogar 23,2, einen Wert, der 10% über dem Isotropiewert liegt und dem E der [110]-Textur (24,8) schon ziemlich nahe rückt.

Der Gitterfaktor offenbarte sich bei den Untersuchungen Kawais, wo die Eigenspannungen E wie G etwa 1% herabsetzten; übrigens lassen sich alle Moduländerungen erklären durch den Texturfaktor, wenn auch in zwei Fällen mit Hilfe einer Texturannahme, welche der Nachprüfung bedarf.

7. Wolfram. Dieses Metall eignet sich ganz besonders für die Untersuchung des Gitterfaktors, weil der Texturfaktor hier praktisch Null ist. Als Bridgman[6]) die Einkristallkonstanten bestimmte, fand er die merkwürdige Tatsache, daß W fast genau isotrop ist, das s der Formel (6) ist gleich $-0{,}015 \cdot 10^{-13}$, $s/s_{11} = -0{,}006$. Später maß Wright[72]) die Konstanten an ganz anderem Material (Pintsch-Drähte an Stelle des stabförmigen Einkristalls von Bridgman), das Ergebnis war eine vollständige Bestätigung der Entdeckung Bridgmans. Beim Nachrechnen der zwei am meisten zuverlässigen E-Bestimmungen Wrights erhielt ich $s = +0{,}016 \cdot 10^{-13}$; der Vergleich mit dem s der Messung Bridgmans ergibt die schönste Bestätigung der Aussprache Wrights: „Tungsten crystals are truly isotropic".

Wären die Aggregatskonstanten nur von der Textur abhängig, so müßte jeder Modul für alles gegossene und gezogene W einen festen Wert aufweisen. Das Gegenteil zeigt die Tabelle 5.

Ganz sichere Folgerungen lassen sich aus diesen Daten nicht ziehen. Die möglichen Fehler der Modulmessungen sind ziemlich groß, Geiss schätzt die seinigen bei den E-Messungen auf $2^1/_2$%, Schönborn auf 7%, während Koenigsberger sie für seine G-Werte auf 8% veranschlagt. Diese Fehlermöglichkeit beruht auf der Unsicherheit bei der Dickenmessung, sie steckt also nicht im Unterschied zweier Moduln desselben Drahtes. Daher folgt aus den Messungen Koenigsbergers unzweideutig eine G-Zunahme beim Tempern, eine schöne Bestätigung der Regel Kawais. Hier wirkt also der Gitterfaktor in der bekannten Weise; dieser, der Mischungsfaktor und die großen Fehler mögen manchen Wert der Tabelle 5 erklären. So z. B. den niedrigen G-Wert von Jokibe und Sakai bei einem ungetemperten, relativ dicken Draht, der [nach der Untersuchung von Geiss und v. Liempt[16]) wahrscheinlich weniger dicht war als der Einkristall.

Bei sehr dünnen Drähten (um 20 μ) fanden Geiss und v. Liempt demgegenüber eine Dichte höher als die theoretische von 19,37; nach dem Satz von Honda-Kawai sollten hier die Eigenspannungen eine Erhöhung der Moduln herbeiführen. Die Vermutung liegt nahe, die hohen G-Werte der sehr dünnen Nymegen-Drähte Koenigsbergers als Folge dieser Eigenspannungen zu deuten. Diese erhöhten Werte sinken aber beim Tempern

Tabelle 5. Wolfram.

Einkristallkonstanten	Br. [6])	Wr. [72])
$10^{13} \cdot s_{11}$	2,534	2,573
$10^{13} \cdot s_{12}$	− 0,726	− 0,729
$10^{13} \cdot s_{44}$	6,55	6,604
$10^{13} \cdot s$	− 0,015	0

Aggregatkonstanten	berechnet		gemessen		Material	Durchm. (μ)
$10^{-11} \cdot G$: Max.	15,31	15,13	15,13	Wright [72])	Einkr. (Pintsch)	900
Min.	15,27	15,13	16,8	Geiss [15])	„ (Philips)	73—104
			15,5	Koenigsberger [37])	„ (Pintsch)	50
			18,0	„	„ „	30
			18	Koenigsb. [37]) (Nym.)	gezog., unget.	21
			20	„ „	„ , getemp.	26
			19	„ „	„ , stark gegl.	26
			16,2	„ „	„ , unget.	31
			16,7	„ „	derselbe, get.	31
			7,1	„ (Osram)	gezogen, unget.	65
			14,2	„ „	„ „	31
			15,0	„ „	derselbe, get.	31
			16,8	„ „	gezogen, „	26
			8,6	„ (Siemens)	„ , unget.	30
			13,2	J.-S. [31]) (Tokyo)	„ „	430
			< 16,8	Geiss [15]) (Philips)	gezogen	—
			21,6	Schriever [59])	„	—
$10^{-11} \cdot E$: Max.	39,5	38,9	38,9	Wright [72])	Einkr. (Pintsch)	900
Min.	39,3	38,9	38,8	Geiss [15])	„ (Philips)	73—104
			36,6	Schönborn [58])	Einkr.	68—89
			32,2			
			36,5	Schönborn [58])	gezogen	41—82
			32,5			
			38,7	Geiss [15])	„	—
			37,2	Lasc [42])	„	—
			35,5	Dodge [42])	—	—
$10^{13} \cdot \varkappa$	$3{,}24_6$	$3{,}34_5$	3,21	Bridgmann [6])	gezogen	51
			2,99	„	geschmiedet	groß
			2,7	Richards [51])	—	„

nicht auf das erwünschte Niveau und auch die von Geiss und Koenigsberger unzweideutig nachgewiesene G-Erhöhung bei dünnen Einkristalldrähten läßt sich schwerlich auf Hondasche Spannungen zurückführen. Porosität im gewöhnlichen Sinne kann keinen Modul erhöhen, die Annahme, daß eine Beimischung, vielleicht Thoriumoxyd, das G so stark erhöht, scheint, jedenfalls bei den Einkristalldrähten, sehr wenig wahrscheinlich. Sollte die Kornverfeinerung Kawais wirklich für sich allein den Torsionsmodul vergrößern, so würde sie eventuell den sehr hohen G-Wert des

Nymegen-Drahtes erklären können, nicht aber die G-Zunahme beim Einkristall. Es bleiben nur zwei Möglichkeiten: entweder tritt bei der sehr starken Beanspruchung eine bleibende Gitterdeformation ein, die den Torsionsmodul stark erhöht, oder die Einkristallkonstanten sind nicht ganz genau. Früher habe ich[7]) die letzte Vermutung ausgesprochen (a. a. O., S. 71). Für diese Annahme sprechen die Kompressibilitätsmessungen. Richards und Bartlett[50]) erhielten den Wert $\varkappa = 2{,}8 \cdot 10^{-13}$, 15% unter dem Wert, der aus den Einkristallkonstanten folgt, und nach Richards[51]) späterer Angabe ($2{,}7 \cdot 10^{-13}$) wird der Unterschied beinahe 20%. Zwar sind diese $\varkappa$-Werte wahrscheinlich zu niedrig, aber auch Bridgman[5]) selbst fand bei einem porösen Wolfram ($\varrho = 19{,}137$) $\varkappa$ noch immer 10% unter dem Wert, der zu den Einkristallkonstanten stimmt. Auch die auffallende Ungleichheit der Moduln bei drei Einkristalldrähten von vergleichbarer Dicke ließe sich erklären bei größerer Anisotropie des Einkristalls. Soviel ich sehe, wird einer solchen Anisotropie aber durch die schönen Messungen Wrights[72]) entschieden widersprochen und überhaupt scheint nach der Wrightschen Untersuchung Zweifel an den Bridgmanschen Konstanten kaum möglich.

Es bleibt also nur die zweite Annahme einer bleibenden Gitterdeformation übrig. Mit ihr steht das Ergebnis Burgers [zitiert bei Geiss und v. Liempt[16]) a. a. O.], daß auch bei den dünnsten W-Drähten die Gitterkonstante ungeändert bleibt, nicht in Widerspruch. Jedoch läßt sich erwarten, daß eine derartige Gitterzertrümmerung, z. B. in der Mantelschicht des Drahtes, sich mit Röntgenstrahlen nachweisen lasse. Gelingt dieser Versuch, so ist damit ein neuer Gitterfaktor aufgedeckt worden, der merkwürdigerweise nur den Torsionsmodul zu erhöhen scheint, den Dehnungsmodul aber ungeändert läßt. Neben diesem vermutlichen Effekt treten bei Wolfram die Wirkungen von Eigenspannungen und Porosität ans Licht (die extrem niedrigen G-Werte werden nach Koenigsberger durch eine Aufspaltung des Drahtes verursacht): beide haben aber nur untergeordnete Bedeutung.

8. Zusammenfassung. Das Ergebnis dieser Arbeit läßt sich wie folgt zusammenfassen:

1. Bei allen nichtdeformierten Vielkristallen haben die Moduln die nach der Theorie des 2. Abschnitts aus den Einkristallkonstanten berechneten Werte, soweit diese nicht durch Poren oder Beimischungen geändert, im allgemeinen herabgesetzt sind.

2. Die Einkristallkonstanten von Al, Ag und Fe werden durch die Theorie bestätigt. Für Au mögen die exakten Werte der s_{ik} etwa in der

Mitte zwischen den von Goens und Röhl angegebenen Werten liegen. Bei Kupfer sind die vorläufigen Einkristallkonstanten von Goens ziemlich ungenau, die Konstantengruppe Kimuras sowie ein aus den Messungen von Goens und Weerts abgeleitetes Konstantensystem genügen beide der Prüfung. Letztere Konstanten schließen sich den Parametersystemen von Silber und Gold gut an, wie man bei dieser Elementengruppe erwarten möchte.

3. Bei kaltdeformiertem Cu, Al, Ag, Au, Fe verursachen Eigenspannungen besonders bei geringen Deformationsgraden kleine Verminderungen von E und G, die durch gelindes Glühen verschwinden. Übrigens stimmen die berechneten Moduln mit den gemessenen Werten überein in den Fällen, wo von einer am Werkstück bestimmten Textur ausgegangen ist. Fehlt diese Bestimmung, so hat meistens die Rechnung mit den Texturen der Literatur denselben Erfolg. Bei gewalztem und bei schwach gezogenem Eisen tritt Übereinstimmung, und zwar für zwei oder mehr Modulwerte zugleich, bei einer Abänderung der angegebenen Textur auf, diese Änderungen sind für sich annehmbar, brauchen jedoch Röntgenuntersuchungen zu ihrer Bestätigung. Bei gezogenem Silber und Gold tritt Übereinstimmung auf, wenn das angegebene Verteilungsverhältnis der beiden Vorzugslagen etwas abgeändert wird; auch diese Änderung fordert Nachprüfung mit Röntgenstrahlen.

4. Bei den unter 3. aufgezählten Metallen läßt der bleibende Einfluß der Kaltbearbeitung sich restlos aus den Umorientierungen der Kristallite berechnen, ein spezieller Einfluß von Kornverfeinerung oder Gitterzertrümmerung tritt nirgends zutage. Dabei muß jedoch hervorgehoben werden, daß von diesen Metallen kein extrem beanspruchtes Material untersucht worden ist, die dünnsten Drähte maßen noch einige hundert μ.

5. Bei Wolfram tritt bei sehr dünnen Drähten (unter 100 μ) oft, aber nicht immer, eine Erhöhung des Torsionsmoduls, sowohl bei Einkristall- wie bei Vielkristalldrähten auf, die auf einer bleibenden Gitteränderung zu beruhen scheint.

Literaturverzeichnis

[1]) G. Angenheister, Ann. d. Phys. (4) **11**, 188, 1903. — [2]) W. Boas u. E. Schmid, Mitt. deutsch. Materialprüfungsanst. **17**, 53, 1931. — [3]) W. Boas u. E. Schmid, Helv. Phys. Acta **7**, 628, 1934. — [4]) M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes, 1923. — [5]) P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. **58**, 165, 1922/23. — [6]) P. W. Bridgman, ebenda **60**, 306, 1925. — [7]) D. A. G. Bruggeman, Diss. Utrecht, 1930. — [8]) D. A. G. Bruggeman, Naturwissensch. **19**, 814, 1931. — [9]) J. Czochralski, ZS. f. Metallkde. **15**, 60, 1923. — [10]) J. Czochralski u. E. Schmid, ebenda **18**, 1, 1926. —

[11]) P. Debye, Ann. d. Phys. **39**, 789, 1912. — [12]) M. Ettisch, M. Polanyi u. K. Weissenberg, ZS. f. Phys. **7**, 181, 1921. — [13]) A. Eucken, K. Clusius, K. Wortinek, ZS. f. anorg. Chem. **203**, 47, 1931. — [14]) A. Eucken u. H. Werth, ebenda **188**, 152, 1930. — [15]) W. Geiss, Physica **3**, 322, 1923. — [16]) W. Geiss u. J. A. M. van Liempt, Ann. d. Phys. **77**, 105, 1925. — [17]) R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, 1927. — [18]) R. Glocker u. E. Kaupp, ZS. f. Phys. **24**, 121, 1924. — [19]) R. Glocker u. H. Widmann, ZS. f. Metallkde. **19**, 41, 1927. — [20]) E. Goens, Naturwissensch. **17**, 180, 1929. — [21]) E. Goens, Ann. d. Phys. **17**, 233, 1933. — [22]) E. Goens u. E. Schmid, Naturwissensch. **19**, 520, 1931. — [23]) E. Goens u. J. Weerts, ZS. f. Instrkde. **52**, 167, 1932. — [24]) v. Göler u. G. Sachs, ZS. f. Metallkde. **19**, 90, 1927. — [25]) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **22**, 801, 1907; **25**, 825, 1908. — [26]) P. Harteck u. K. Clusius, ZS. f. phys. Chem. **134**, 243, 1928. — [27]) K. Honda, Sc. Rep. Tôhoku Univ. **8**, 51, 1919. — [28]) K. Honda u. T. Tanaka, ebenda **15**, 1, 1926. — [29]) K. Honda u. R. Yamada, ebenda **17**, 723, 1928. — [30]) A. Huber u. E. Schmid, Helv. Phys. Acta **7**, 620, 1934. — [31]) K. Jokibe u. S. Sakai, Sc. Rep. Tôhoku Univ. **10**, 1, 1921. — [32]) T. Kawai, ebenda **19**, 209, 1930. — [33]) T. Kawai, ebenda **20**, 681, 1931. — [34]) T. Kikuta, ebenda **10**, 139, 1921. — [35]) R. Kimura, ebenda **22**, 533, 1933. — [36]) H. Klinkhardt, Ann. d. Phys. **84**, 167, 1927. — [37]) J. Koenigsberger, ZS. f. Phys. **40**, 719, 1926. — [38]) F. Körber, Stahl u. Eisen **45**, 217, 1925. — [39]) W. Köster, ZS. f. Metallkde. **18**, 112, 1926. — [40]) W. Kuntze, ebenda **20**, 145, 1928. — [41]) G. Kurdjumow u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **62**, 592, 1930. — [42]) Landolt-Börnstein, I. Ergänzungsband, 1927. — [43]) Landolt-Börnstein, II. Ergänzungsband, 1931. — [44]) H. Mark u. K. Weissenberg, ZS. f. Phys. **16**, 328, 1923. — [45]) W. Müller, Forschungsarb. d. Ver. d. Ing. 1918, Nr. 211. — [46]) W. Nernst u. F. A. Lindemann, Ber. preuß. Akad. Berlin 1912, S. 1160. — [47]) M. Polanyi, ZS. f. Phys. **17**, 42, 1923. — [48]) A. Portevin u. P. Chevenard, C. R. **181**, 716, 1925. — [49]) A. Reuss, ZS. f. angew. Math. u. Mech. **9**, 49, 1929. — [50]) Th. W. Richards u. E. P. Bartlett, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 470, 1915. — [51]) Th. W. Richards, ebenda **37**, 1643, 1915. — [52]) H. Röhl, Ann. d. Phys. **16**, 887, 1933. — [53]) G. Sachs, Prakt. Metallkde. II, 1934. — [54]) E. Schmid, ZS. f. Metallkde. **20**, 370, 1928. — [55]) E. Schmid u. G. Wassermann, ZS. f. Phys. **40**, 451, 1926. — [56]) E. Schmid u. G. Wassermann, ZS. f. Metallkde. **19**, 325, 1927. — [57]) E. Schmid u. G. Wassermann, ebenda **23**, 87, 1931. — [58]) H. Schönborn, ZS. f. Phys. **8**, 677, 1922. — [59]) W. Schriever, Phys. Rev. **20**, 96, 1922 (zitiert bei Geiss, a. a. O.). — [60]) G. Tammann u. A. Heinzel, ZS. f. anorg. Chem. **167**, 173, 1927. — [61]) G. Tammann u. H. H. Meyer, ZS. f. Metallkde. **19**, 82, 1927. — [62]) W. Voigt, Ber. preuß. Akad. Berlin 1883, S. 961; 1884, S. 1004. — [63]) W. Voigt, Gött. Abhandl. 1887, S. 48; Wied. Ann. **38**, 573, 1889. — [64]) W. Voigt, ebenda **42**, 537, 1891; **44**, 161, 1891. — [65]) W. Voigt, ebenda **48**, 674, 1893. — [66]) W. Voigt, Lehrb. d. Kristallphys., ungeänderter Nachdruck, 1928. — [67]) G. Wertheim, Ann. chim. phys. (3) **12**, 385, 1849. [68]) J. Weerts, ZS. f. Metallkde. **25**, 101, 1933. — [69]) F. Wever, ZS. f. Phys. **28**, 69, 1924. — [70]) F. Wever, ZS. f. techn. Phys. **8**, 404, 1927. — [71]) F. Wever u. W. E. Schmid, Mitt. a. d. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Eisenforsch. **11**. — [72]) S. J. Wright, Proc. Roy. Soc. London (A) **126**, 613, 1930.

Wassenaar (Holland), 23. Oktober 1934.

Die Absorption der Ultrastrahlung in verschiedenen Materialien.

Von **Herbert Tielsch** in Königsberg, Pr.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Oktober 1934.)

Mit einer Hochdruckionisationskammer wird ein genügend harter und mit Sekundärstrahlung gesättigter Teil der Ultrastrahlung in bezug auf seine Absorption durch verschiedene Materialien untersucht. Aus den erforderlichen langen Meßreihen wird der Gang der Ultrastrahlung mit dem Luftdruck (Barometereffekt), mit der Zeit und mit der Temperatur bestimmt. Störende Einflüsse aller solcher Intensitätsänderungen werden durch ein geeignetes Meßverfahren weitgehend ausgeschaltet. Bei verschiedenen Materialien werden unter Veränderung der Schichtdicke Intensitätskurven aufgenommen, aus denen sich äquivalente Schichten bestimmen lassen. Darüber hinaus werden unter Berücksichtigung der geometrischen Anordnung des Panzermaterials die Absolutwerte der Absorptionskoeffizienten bestimmt. Für Luft wird sein Wert aus dem Barometereffekt berechnet. Eine Diskussion der Meßresultate an Hand vorliegender Theorien läßt die Möglichkeit eines γ-Strahlcharakters der Ultrastrahlung sehr unwahrscheinlich erscheinen. Die auf Grund vorliegender theoretischer Bremsformeln für eine Strahlung geladener Korpuskeln durchgeführten Ausrechnungen geben einen ähnlichen Gang der Schwächung pro Schalenelektron mit der Ordnungszahl, wie er beobachtet wird.

1. Problemstellung. In der ersten Zeit der Ultrastrahlungsforschung nahm man an, daß Schichten gleicher Masse von verschiedenen Absorptionsmaterialien gleich schwächend wirkten. Die Fortschritte auf dem Gebiet der γ-Strahlforschung (Schwächung durch Comptonstreuung an den relativ freien Hüllelektronen) wurden dann auf die Ultrastrahlung übertragen, der man wegen ihrer großen Durchdringungsfähigkeit Wellennatur zuschrieb. Die Schwächung sollte demnach ausschließlich durch Streuung erfolgen, die Photoabsorption dagegen vollständig zurücktreten. Da gegenüber der Energie der Ultrastrahlung die Bindungsenergie der Kernelektronen gering ist, betrachtete Jeans[1]) auch diese als frei und in gleicher Weise an der Streuung beteiligt. Die während der letzten Epoche erzielten Fortschritte in der Ultrastrahlungsforschung haben gezeigt, daß die früher gemachte Voraussetzung einer Wellennatur zumindestens für einen Teil der Ultrastrahlung nicht zutrifft und daß außerdem ganz neuartige Schwächungsprozesse auftreten (Bildung von „Elektronenpaaren“ und „Schauern“). Die Schwächung einer Strahlung von geladenen Korpuskeln hoher Geschwindigkeit, die fast ausschließlich durch Bremsung erfolgt, ist in letzter

[1]) J. H. Jeans, Nature **127**, 945, 1931; **128**, 301, 1931.

Zeit eingehend theoretisch diskutiert worden[1]). Für alle diese Annahmen schien deshalb die Gewinnung sauberer experimenteller Unterlagen über den Einfluß verschiedener Materialien auf die Schwächung der Ultrastrahlung wichtig.

Der vorliegenden Arbeit lag die Aufgabe zugrunde, ohne jede Annahme über den Vorgang der Schwächung experimentell festzustellen, welche Schichtdicken von verschiedenen Materialien die Ultrastrahlung gleich schwächen. Untersucht wurde die Strahlung, die nach einer Filterung durch mindestens 24 cm Bleiäquivalent im Meeresniveau noch vorhanden ist. Für einen anderen Energiebereich könnten sich andere äquivalente Schichtdicken ergeben. Die Untersuchungen müßten daher noch auf andere Bereiche der Ultrastrahlung ausgedehnt werden.

2. *Die Meßapparatur.* Die Meßapparatur bestand aus einer stählernen Ionisationskammer von 3,36 Liter Inhalt mit Hoffmann-Elektrometer. Ihre

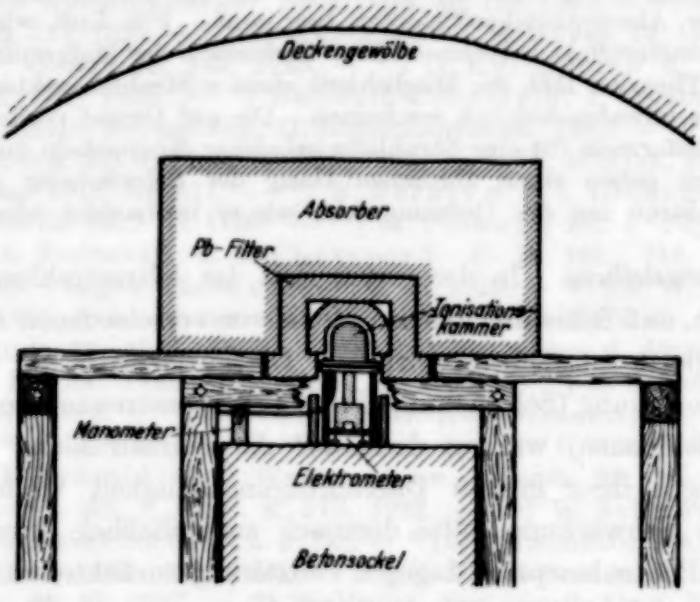


Fig. 1. Aufbau der Meßapparatur.

Wand war seitlich 0,6 und in der Kuppel 0,9 cm stark. Bei den Hauptmessungen war die Kammer mit CO_2 von 28,4 kg/cm² Druck bei 0^0 gefüllt. Die während zweier Stunden abgeschiedenen Ionenmengen wurden photographisch registriert, wobei die Methode der einmaligen Kompensation nach Steinke[2]) benutzt wurde.

[1]) C. Möller, Ann. d. Phys. **14**, 531, 1932; W. Heisenberg, ebenda (5) **13**, 450, 1932; H. Bethe, ZS. f. Phys. **76**, 293, 1932; F. Bloch, ebenda **85**, 693, 1933; Ann. d. Phys. **16**, 285, 1933. — [2]) E. G. Steinke, Phys. ZS. **30**, 767, 1929.

Als Beobachtungsraum diente ein Keller im Institutsgebäude. Die Mauern und Betonmassen der gewölbten Decke sowie des Gebäudes würden die Ultrastrahlung wie etwa 8 cm Pb schwächen. Zur Vermeidung der Übergangseffekte war die Kammer ständig mit einem 16,5 cm dicken Bleifilter umgeben (Fig. 1). Außen herum konnten die Absorptionsmaterialien bis zu Schichtdicken von 85 cm gepackt werden. In die Kammer konnte nur Primärstrahlung und die mit ihr im Gleichgewicht stehende Sekundärstrahlung aus dem Bleifilter gelangen. Sekundärstrahlen aus dem Material dagegen wurden im Filter aufgehalten, da dessen Stärke größer als das Übergangsgebiet war, wie es sich aus den Messungen von Schindler[1]) ergibt[2]). Durch diese Art der Nachfilterung war die primäre Strahlung ständig mit Bleisekundärstrahlung gesättigt und dadurch die gemessene Intensität direkt der primären proportional.

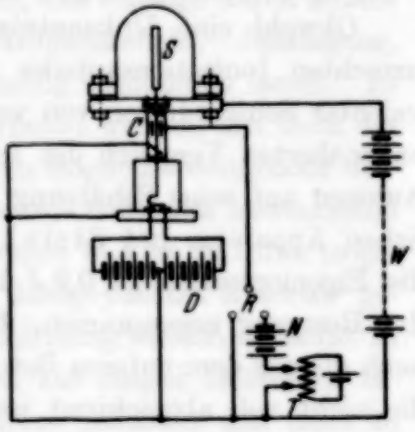


Fig. 2. Schaltschema der Versuchsanordnung.

Die Apparatur stand auf einem schweren Betonsockel, der mit einem außen herum gestellten Holzaufbau die Unterlage für die Panzerung bildete. Die Wand der Ionisationskammer lag an einer Spannung von 160 Volt. Die Empfindlichkeit des Elektrometers war so eingestellt, daß einer Ladungsmenge von 0,104 Volt · cm[3]) auf dem System S ein Ausschlag von 1 cm auf der 2,1 m entfernten Registriervorrichtung entsprach. Die Eichung (Fig. 2) konnte mit Hilfe des Kondensators C vorgenommen werden, der an bekannte Spannung (0,056 Volt) gelegt wurde. Seine Kapazität (29,17 cm) wurde durch Vergleich mit einem Normalkondensator bestimmt[4]). Die Kompensation der übergegangenen

---

[1]) H. Schindler, Phys. ZS. **72**, 625, 1929. — [2]) Diese Annahme steht im Widerspruch zu der früheren Auffassung von Kulenkampff (Phys. ZS. **30**, 561, 1929), der aus der Klein-Nishina-Formel (ebenda **52**, 853, 1929) folgert, daß erst bei sehr großen Schichtdicken der Sättigungszustand erreicht wird. Die experimentellen Tatsachen rechtfertigen jedoch meine Überlegungen und zeigen, daß die frühere Annahme von Kulenkampff für die Ultrastrahlung nicht zutrifft, wahrscheinlich, weil die Energieübertragung an die Sekundärstrahlung nicht durch Compton-Prozesse erfolgt. Nach Kulenkampff wären auch keine Übergangseffekte zu erwarten, sondern die Sekundärstrahlung müßte für alle Materialien einheitlich sein. — [3]) 1 Volt · cm = $7 \cdot 10^6$ Elementarladungen. — [4]) Näheres hierüber: E. G. Steinke, ZS. f. Phys. **48**, 651, 1928.

Ionisationsladungen erfolgte ebenfalls mit Hilfe dieses Kondensators und eines elektromagnetisch betätigten Relais R.

3. Die Ionisation in der Kammer. Die Ionisation in der Kammer ist der abgeschiedenen Elektrizitätsmenge proportional. Zur Umrechnung auf die üblichen Angaben (Ionen/sec cm³ Normalluft) muß das Volumen der Kammer (3,36 Liter) und die Verstärkung durch die Füllung mit Kohlensäure bei erhöhtem Druck berücksichtigt werden. Der Verstärkungsfaktor gegenüber Normalluft wurde früheren Messungen entnommen und betrug bei 28,4 kg/cm² 14,83. Die Aufladezeit betrug genau 113,53′. Einer Aufladung von 1 Volt · cm in 113,53′ entspricht demnach eine Ionisierung von $\frac{7 \cdot 10^6}{113{,}53 \cdot 60 \cdot 3360 \cdot 14{,}83}$ $= 0{,}2062\,J$ (Ionenpaare/sec $cm^3_{Normalluft}$).

Obwohl eine Unkenntnis des nicht durch die Ultrastrahlung verursachten Ionisationsanteiles keinen Einfluß auf die Bestimmung äquivalenter Schichtdicken von verschiedenen Materialien hat, kann zu einem angenäherten Vergleich des Intensitätsabfalls mit den Messungen anderer Autoren auf seine Schätzung nicht verzichtet werden[1]). Von einer ähnlichen Apparatur hat Steinke[2]) im Albulatunnel unter 1000 m Gestein die Eigenionisation zu $0{,}2\,J$ bestimmt[3]). Ebenso hoch wurde auch hier der Restgang angenommen. Bei dem von mir benutzten Aufbau kommt noch die aus dem unteren Betonsockel stammende Radiumstrahlung hinzu, die nicht voll abgeschirmt werden konnte. Sie wurde aus einigen Vergleichsmessungen mit verschiedener Abschirmung zu etwa $0{,}1\,J$ geschätzt, so daß sich die nicht von der Ultrastrahlung verursachte Ionisation zu etwa $0{,}3\,J$ oder 14,65 Volt · cm/113,53′ ergab. Die gesamte hinter dem 16,5 cm Bleifilter gemessene Ionisation betrug 78,19 Volt · cm/113,53′ oder $1{,}612\,J$, wonach demnach 63,54 Volt · cm/113,53′ oder $1{,}310\,J$ der Ultrastrahlung allein zugeschrieben wurden.

4. Die Intensitätsschwankungen der Ultrastrahlung. Die Ultrastrahlungsintensität unterliegt gewissen Schwankungen, die zum Teil durch äußere Einflüsse, zum Teil durch die natürlichen Schwankungen der nach Wahrscheinlichkeitsgesetzen auf die Kammer auffallenden Ultrastrahlungsimpulse hervorgerufen werden. Bei der benutzten Ionisationskammer ergibt sich nach möglichster Ausschaltung aller äußeren Einflüsse aus 66 Doppel-

[1]) Auf die Fehler, die dabei durch eventuell falsch angenommenen Restgang hervorgerufen sein können, wird später in § 6 eingegangen werden. — [2]) E. G. Steinke, ZS. f. Phys. **48**, 647, 1928. — [3]) Die Angabe in J beim Restgang dient nur zum Vergleich mit der meist auch in J erfolgten Angabe der Ultrastrahlungsionisation. Es wird dazu derselbe Umrechnungsfaktor benutzt, obwohl der Restgang eine andere Druckionisationskurve zeigt.

stunden eine Schwankung der zweistündig gemessenen Ionisation von $\pm$ 0,603 Volt·cm. Das sind 0,77 % der Gesamtionisation bzw. 0,95 % der Ultrastrahlungsintensität. Nach Untersuchungen von Steinke[1]) entspricht dieses der nach Wahrscheinlichkeitsgesetzen zu erwartenden Schwankung der auf die Kammer auffallenden Strahlungsimpulse[2]).

Da wegen der Härte der Strahlung von den in relativ geringen Schichtdicken zur Verfügung stehenden Absorbern nur ein kleiner Intensitätsanteil verschluckt wird, kann dieser wegen der durch die natürlichen Schwankungen beschränkten Meßgenauigkeit in kurzer Zeit nicht sicher genug bestimmt werden. Zur Erhöhung der Genauigkeit sind deshalb lange Meßreihen erforderlich. Bei langen Meßreihen können andererseits die gesuchten Effekte dadurch verdeckt werden, daß sonstige durch äußere Einflüsse hervorgerufene Schwankungen (Barometereffekt, Jahresgang, Schwankungen zweiter Art) sich nicht vollständig eliminieren lassen. Es mußte deshalb nach einem Meßverfahren gearbeitet werden, das trotz der langen Meßzeit die Ultrastrahlungsschwankungen möglichst weitgehend ausschalten ließ[3]). Zur Erreichung dieses Zieles wurde mehrmals abwechselnd 2 Tage lang die Intensität ohne Absorber nur hinter 16,5 cm Bleifilter (sogenannter Nullwert) und 2 Tage lang mit dem dazugepackten Absorber gemessen. Alle Beobachtungswerte gleicher Abschirmung wurden zunächst zu 6 Stunden-Mitteln zusammengefaßt, mit einem aus langen Meßreihen bestimmten Korrektionswert auf 760 mm Luftdruck reduziert und dann zu 2 Tages-Mittelwerten vereinigt[4]). Durch Differenzbildung gegen das Mittel des vorher und hinterher gemessenen und auf 760 mm Hg korrigierten Nullwertes konnte dann der von dem zusätzlichen Absorber verschluckte Anteil bestimmt werden. Durch Subtraktion dieses mehrmals bestimmten Wertes von dem mittleren Nullwert ergab sich die mittlere Intensität hinter zusätzlichem Absorber.

Von allen durch äußere Einflüsse hervorgerufenen Intensitätsänderungen überwiegt der Gang mit dem Luftdruck bei weitem. Aus den ständigen Kontrollmessungen des Nullwertes läßt sich der Barometereffekt $\left(\mathrm{BE} = -100\,\frac{\mathrm{d}\ln J}{\mathrm{d}h}\right)$ bestimmen. Auch Messungen mit anderer Panzerung

[1]) E. G. Steinke, ZS. f. Phys. **64**, 48, 1930. — [2]) Wegen der kurzen Beobachtungszeit von 66 Doppelstunden tritt eine merkliche Beeinflussung durch große Ionisationsstöße nicht ein, da diese zu selten auftreten. — [3]) Von einer Differentialapparatur, wie sie Schindler benutzte, mußte aus technischen Gründen wegen des umfangreichen Panzeraufbaues Abstand genommen werden. — [4]) Lagen zwischen den Messungen mit und ohne Absorber starke Barometeränderungen, so wurden solche Messungen nicht verwertet.

können zur Berechnung herangezogen werden, wenn sie eine genügend lange Zeit umfassen. Als solche kommen noch die zu anderen Zwecken mit 14,7 cm Pb- und 20 cm Fe-Filterung (anstatt des 16,5 cm Pb-Panzers) durchgeführten Meßreihen in Betracht. Über alle 6 Stunden-Werte, die bei demselben mittleren Barometerstand innerhalb eines Intervalls von $\pm$ 0,5 mm Hg gemessen sind, wurde gemittelt. Die Abhängigkeit dieser mittleren Intensitätswerte vom Barometerstand stellt Fig. 3 dar. , Aus diesen Werten wurde durch Korrelationsrechnung die Änderung der Intensität mit dem Luftdruck bestimmt. Die errechneten Neigungen sind in die Figur eingezeichnet, die Werte enthält Tabelle 1. Die letzten Spalten geben die Änderung der Ultrastrahlungsintensität an, wenn sich der Luftdruck um 1 cm Hg ändert. Diese ist einmal in J angegeben (Spalte 8), des weiteren in Prozenten, wobei einmal der Restgang gleich 0,302 J (Spalte 9), ein zweites Mal gleich 0,100 J (Spalte 10) gesetzt ist. Auf den Barometereffekt bei Annahme verschiedener Restgänge wird später (§ 6) noch genauer eingegangen werden. Die Barometereffekte der einzelnen Meßreihen zeigen gewisse Abweichungen, die noch auf andere Einflüsse hinweisen. Eventuelle innerhalb einer Meßreihe auftretende Schwankungen wurden nicht berücksichtigt. Mit dem für jede Meßreihe bestimmten BE wurde die Korrektion auf Normalbarometerstand durchgeführt.

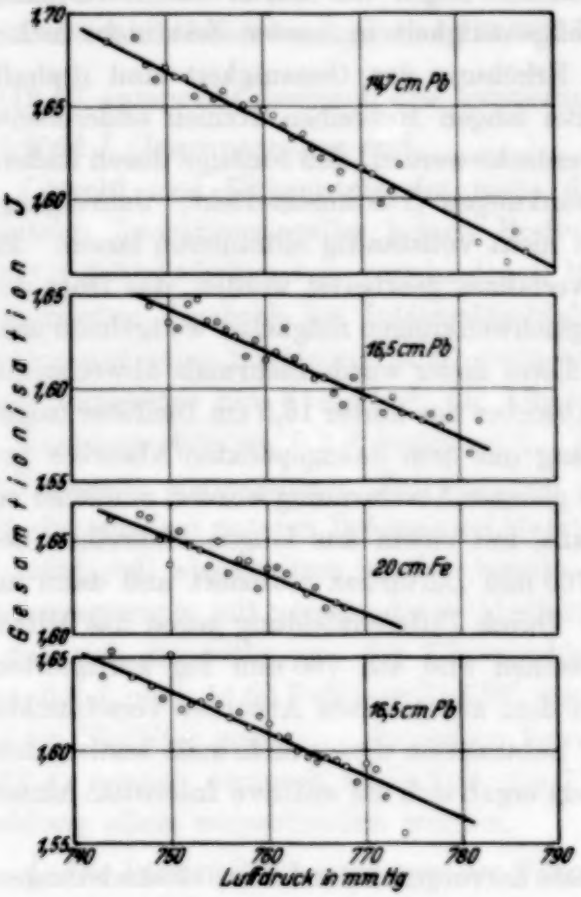


Fig. 3. Die Änderung der Gesamtionisation mit dem Luftdruck.

Langsam verlaufende Intensitätsänderungen können bei der benutzten Meßmethode keinen Einfluß auf die Bestimmung der von den Absorbern verschluckten Intensitätsanteile ausüben. Zur Informierung, von welcher Größe solche Schwankungen sein können, sind in Fig. 4 die Mittelwerte

Tabelle 1. Der Barometereffekt der Ultrastrahlung.

1	2	3	4	5
Zeit	Panzerung	Korrelationskoeffizient $r = \frac{\Sigma xy}{\sqrt{\Sigma x^2 \cdot \Sigma y^2}}$	Intensitätsmittel: Gesamtionisation J	Intensitätsmittel: Ultrastrahlung J
17. 8. — 26. 11. 32	14,7 cm Pb	$0{,}976 \pm 0{,}005$	1,639	1,337
1. 12. — 14. 5. 33	16,5 „ Pb	$0{,}957 \pm 0{,}006$	1,610	1,308
16. 5. — 16. 7. 33	20 „ Fe	$0{,}914 \pm 0{,}016$	1,633	1,331
18. 7. — 16. 11. 33	16,5 „ Pb	$0{,}951 \pm 0{,}007$	1,610	1,308

1	6	7	8	9	10
Zeit	Luftdruckmittel mm Hg	Ultrastrahlung bei 760 mm Hg J	Barometereffekt J/cm Hg	Barometereffekt %/cm Hg $R = 0{,}302\,J$	Barometereffekt %/cm Hg $R = 0{,}100\,J$
17. 8. — 26. 11. 32	761,7	1,341	— 0,0268	— 2,00	— 1,74
1. 12. — 14. 5. 33	764,5	1,318	— 0,0231	— 1,75	— 1,52
16. 5. — 16. 7. 33	759,5	1,330	— 0,0204	— 1,53	— 1,33
18. 7. — 16. 11. 33	759,5	1,307	— 0,0226	— 1,73	— 1,50

der Gesamtionisation in Monatsdritteln sowie die zugehörigen Raumtemperaturen aufgetragen. Ein Gang der Intensität mit der Temperatur ist überraschenderweise[1]) nicht festzustellen. Es zeigt sich aber ein langsames Absinken der Intensität im Laufe der Zeit. Die errechnete Neigung ist mit eingezeichnet (Fig. 4). Während des Jahres 1933 beträgt der Intensitätsabfall im Monat 1,2 ‰ der Gesamtionisation. Ein Ausfließen des Füllgases konnte am Manometer nicht festgestellt werden[2]). Es muß sich deshalb um eine wirkliche Strahlungsänderung gehandelt haben. Es ist beachtlich, daß eine zweite Ionisationskammer (Steinke-Standardapparatur) hinter 10 cm Pb, die im hiesigen Institut aufgestellt war, vom 1. Januar 1932

[1]) R. Wolf (ZS. f. Phys. **75**, 570, 1932) findet bei einer mit CO_2 unter 21,5 Atm. gefüllten Kammer mit eingebautem Hoffmannschen Netz eine Intensitätszunahme von 1% bei einer Feldspannung von 250 Volt und einer Temperaturerhöhung von 4°. Als Strahlungsquelle diente ihm ein Ra-Präparat. Die von Wolf aufgenommenen Intensitätskurven in Abhängigkeit von der Feldspannung bei festgehaltener Temperatur überschneiden sich. In einem solchen Überschneidungspunkt tritt eine Temperaturabhängigkeit für einen gewissen Bereich nicht auf. Es ist möglich, daß mit der benutzten Hochdruckkammer gerade an solch einer Stelle gearbeitet worden ist. — [2]) Da die Verstärkung der Ionisation mit zunehmendem Druck des Füllgases immer geringer wird, hätte dem beobachteten Intensitätsabfall von 1,5% eine Druckabnahme von ungefähr 1,5 kg/cm² während dieser Zeit entsprechen müssen, während der Druck bei Umrechnung auf Normaltemperatur innerhalb 0,1 kg/cm² konstant blieb.

bis zum 10. Oktober 1933 ebenfalls einen Intensitätsabfall und zwar von 1,5‰ im Monat zeigte. Am Ende des Jahres stieg die Intensität dieser Apparatur dann wieder auf ihren ursprünglichen Wert an. Leider mußten die Messungen mit meiner Apparatur zu diesem Zeitpunkt abgebrochen werden.

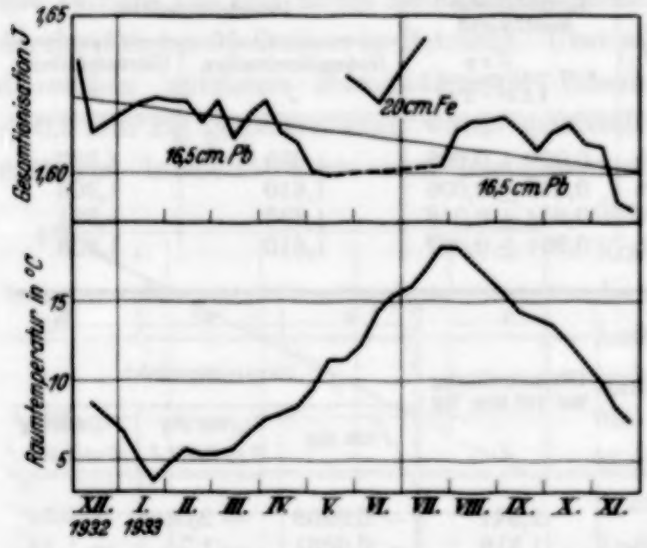


Fig. 4. Die zeitliche Änderung der auf 760 mm Hg korrigierten Gesamtionisation und der Raumtemperatur.

Es ist noch genauer zu kontrollieren, ob nicht durch den zeitlichen Intensitätsabfall eine Temperaturabhängigkeit verdeckt wird. Die zu Monatsdritteln vereinigten Ionisationswerte wurden auf eine mittlere Zeit (5. Juli 1933) korrigiert und zu Monatsmittelwerten zusammengefaßt. Aus Fig. 5 ist ersichtlich, daß eine Temperaturabhängigkeit dieser Werte, wenn sie überhaupt vorhanden wäre, kleiner als 0,5‰ pro Grad sein müßte.

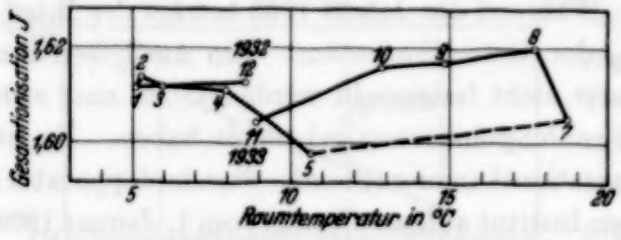


Fig. 5. Die Abhängigkeit der Gesamtionisation von der Raumtemperatur. (Der Gang mit dem Luftdruck und der zeitliche Intensitätsabfall sind korrigiert.)

5. Absorptionsmessungen. Zur ersten Orientierung über die Absorption wurde der Intensitätsabfall mit zunehmender Bleidicke untersucht. Der Bleiaufbau war hier zunächst ein anderer als später bei den Hauptmessungen. Die Ionisationskammer war so mit einem würfelförmigen 10 cm dicken Bleipanzer umgeben, daß zwischen Kammer und Panzer noch allseitig bis zu 20 cm dicke Schichten gepackt werden konnten[1]). Für jede Schicht-

[1]) Bei diesem Vorversuch arbeitete die Apparatur noch unter anderen Bedingungen als bei den Hauptmessungen. Die Kammer hatte eine dünne Innenelektrode, die später zur Erzielung einer besseren Feldverteilung durch eine stärkere ersetzt wurde. Die Wandspannung betrug nur 80 Volt, die Aufladezeit 51,5 Minuten, der Druck 29,5 kg/cm². Die Umrechnung auf J wurde

dicke wurde die absorbierte Intensität durch Differenzbildung gegen die vorher und hinterher gemessene 10 cm Pb-Intensität bestimmt (Tabelle 2). Durch Abzug dieser Intensität von der mittleren Nullintensität der ganzen Meßreihe erhält man den Wert hinter der zusätzlichen Absorberschicht (Spalte 2). Mit der angegebenen Umrechnung läßt sich der Intensitätswert in J angeben. In der letzten Spalte ist noch die logarithmische Neigung der Intensitätskurve ausgerechnet. In Fig. 8 sind die soeben bestimmten Intensitätswerte durch Kreise angedeutet. Es zeigt sich bei logarithmischer Auftragung im Bereiche von 10 bis 12 cm Blei ein stärkerer Intensitätsabfall als bei größeren Schichtdicken. Bei einer Vorfilterung mit 16,5 cm Blei, wie sie später benutzt wurde, ist dagegen eine genügende Homogenität der Strahlung erreicht.

Tabelle 2. Die Absorption der Ultrastrahlung in Blei.

1	2	3	4	5
Bleidicke cm	Intensität hinter Absorber		$\log J$	$a = -\frac{d \log J}{d h}$
	V · cm in 51,5′	J		
10	32,81	1,370	0,13 672	$4{,}00 \cdot 10^{-3}$
12	32,21	1,345	0,12 872	
15	31,75	1,326	0,12 254	$2{,}31 \cdot 10^{-3}$
20	30,83	1,287	0,10 958	
30	29,26	1,222	0,08 707	

In dem nächsten Meßgange wurde unter Benutzung des 16,5 cm Pb-Filters, das die Kammer eng umschloß, der Intensitätsabfall hinter verschiedenen Schichten von Blei, Eisen und Aluminium[1]) aufgenommen. Alle diese Metalle standen in sauber gegossenen rechteckigen Quadern zur Verfügung, so daß die daraus zusammengesetzte Panzerung praktisch keine Ritzen und Hohlräume hatte. Die spezifischen Gewichte wurden den Angaben von Schindler entnommen. Aluminium stand nur in relativ geringen Mengen zur Verfügung, so daß die hiermit erzielte Meßgenauigkeit nicht so groß wie bei den anderen Stoffen ist. In einem weiteren Meßgang wurden Kohle, Quecksilber und Wasser untersucht. Zu den Kohle-

so gewählt, daß diese Bleikurve mit der später bei den Hauptmessungen aufgenommenen zusammenfällt. Es interessieren ja doch nur die logarithmischen Neigungen.

[1]) Das vorläufige Ergebnis dieser Untersuchungen wurde schon in einer Vorveröffentlichung (E. G. Steinke u. H. Tielsch, ZS. f. Phys. **84**, 425, 1933) mitgeteilt. Die jetzigen endgültigen Zahlen unterscheiden sich nur unwesentlich von den damals angegebenen.

messungen wurden große Steinkohlenbriketts benutzt. Ein Stück wog 6,7 kg. Das spezifische Gewicht der Steinkohle betrug 1,24. Mit Einrechnung der beim Packen entstandenen Hohlräume ergab sich durch genaue Auswägung eine durchschnittliche Dichte des zusammengesetzten Absorbers von 1,15. Zu den Messungen mit Wasser wurden um das Bleifilter Bottiche aus 0,5 mm starkem Zinkblech herumgestellt, so daß das Bleifilter mit 80 cm Wasser allseitig umgeben werden konnte. Seitlich wurde der ganze Aufbau von Holzlatten und Eisenschienen zusammengehalten. Zur Füllung waren 4,8 m^3 Wasser nötig. Zur Kontrolle des Nullwertes wurde nur das Wasser abgelassen, während der ganze Aufbau sonst stehen blieb. Bei den Messungen mit Quecksilber konnte die Apparatur nur oben mit Hg abgeschirmt werden, während sie seitlich mit 4 cm Blei umgeben wurde. Das Quecksilber (114 kg) wurde in eine Wanne aus 1 mm starkem Eisenblech eingefüllt, die auch während der Kontrollmessungen des Nullwertes oben blieb.

Tabelle 3. Die Absorption der Ultrastrahlung in verschiedenen Materialien. Innenfilter 16,5 cm Pb.

1	2	3	4	5	6
Material M	Schichtdicke D cm	Intensität hinter Absorber: V · cm in 113,53'	Intensität hinter Absorber: J	$\log J$	$\alpha = -\frac{d \log J}{d \lambda}$
Nullwert (hinter 16,5 cm Pb) . .		63,54	1,310	0,1173	
Pb	10	60,39	1,245	0,0952	$2{,}23 \cdot 10^{-3}$
	19,4	57,48	1,185	0,0737	
	20	57,40	1,183	0,0729	
Fe	2	62,91	1,297	0,1129	$1{,}88 \cdot 10^{-3}$
	4	62,44	1,288	0,1099	
	10	60,77	1,253	0,0980	
	14	59,84	1,234	0,0913	
	20	58,32	1,203	0,0803	
	30,7	55,63	1,147	0,0596	
Al	2	63,34	1,306	0,1159	$0{,}61 \cdot 10^{-3}$
	4	63,26	1,304	0,1153	
	10	62,57	1,290	0,1106	
	14	62,32	1,285	0,1089	
C	46	61,11	1,260	0,1004	$0{,}348 \cdot 10^{-3}$
	85	59,44	1,226	0,0885	
Hg	3,34	61,86	1,275	0,1055	$3{,}5 \cdot 10^{-3}$
H_2O	80	59,51	1,227	0,0888	$0{,}355 \cdot 10^{-3}$
Fe + Al	4 + 10	61,38	1,266		
		für Al allein:	1,288	0,1099	$0{,}74 \cdot 10^{-3}$

Die benutzten Materialien wurden bei verschiedenen Schichtdicken untersucht. Die gemessenen Intensitäten sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Intensität hinter zusätzlichem Absorber (Spalte 3) wurde nach dem in § 4 erklärten Verfahren bestimmt. Neben dieser Angabe in Volt·cm steht dieselbe Intensität in J, diese dürfte auf 2 bis 3 mJ sicher bestimmt sein. Die letzte Spalte gibt die logarithmischen Neigungen der Intensitätskurven an. Die Quecksilbermessung ist noch auf allseitigen Einfall umzurechnen. Es wurde durch seitliche und allseitige Abschirmung mit derselben Bleidicke festgestellt, daß 76% der absorbierten Intensität von der Deckplatte verschluckt werden. Aus der Bleiabsorptionskurve (Tabelle 3, Fig. 6) ist zu entnehmen, daß 4 cm Blei allseitig gepackt

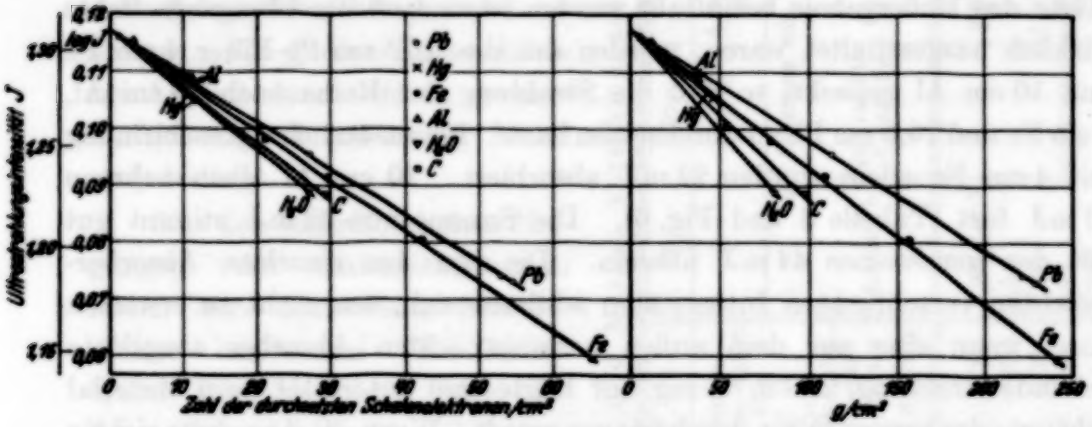


Fig. 6. Die Schwächung der Ultrastrahlung durch verschiedene Materialien.

1,3 Volt·cm fortnehmen. Das an Stelle der oberen 4 cm dicken Bleideckplatte gelegte Quecksilber nimmt 0,29 Volt·cm mehr fort. Bei allseitig gepacktem Quecksilber würde also die Mehrabsorption gegenüber Blei $\frac{0{,}29 \cdot 100}{76} = 0{,}38$ Volt·cm betragen, so daß die gesamte vom Quecksilber bei allseitiger Abschirmung verschluckte Intensität 1,68 Volt·cm sein dürfte. In Fig. 6 sind die gemessenen Intensitätswerte in logarithmischem Maßstab aufgetragen. Als Abszisse ist in dem linken Teil die Zahl der Schalenelektronen pro Quadratzentimeter gewählt. In dem rechten Teil sind Schichten gleicher Massen einander gleich gesetzt. Wäre für die Schwächung der Gehalt an Schalenelektronen allein maßgebend, so müßten im linken Teil der Figur alle Meßpunkte auf einer Geraden liegen. Dasselbe wäre im rechten Teil der Fall, wenn sich auch die Kernelektronen, so wie es Jeans und Regener[1]) vermutet haben, in gleicher Weise wie die Schalen-

[1]) J. H. Jeans, Nature **127**, 945, 1931; **128**, 301, 1931; E. Regener, ZS. f. Phys. **74**, 433, 1932; Phys. ZS. **34**, 306, 1933.

elektronen an der Schwächung beteiligen würden. Keine dieser wird in der Ultrastrahlung bisher üblichen Umrechnungen durch das Experiment bestätigt. Wenn sich auch bei Auftragung nach Schalenelektronendichten die Intensitätskurven sehr eng zusammenziehen, so ist doch mit einigen Ausnahmen eine systematische Abnahme der Neigungen mit wachsender Ordnungszahl zu erkennen, die außerhalb der Meßgenauigkeit liegt, da die mittleren Fehler der Neigungen bei allen Stoffen mit Ausnahme von Quecksilber und Aluminium nur 1 bis 2% betragen. Auf Grund neuerer theoretischer Überlegungen läßt sich solch ein Effekt bei einer Strahlung geladener Korpuskeln erklären. Die nähere Diskussion erfolgt in *8*.

Zur Kontrolle, ob nicht durch ausgelöste Sekundärstrahlung größerer Härte das Meßergebnis beeinflußt worden ist und ob die Übergangseffekte wirklich ausgeschaltet waren, wurden um das 16,5 cm Pb-Filter 4 cm Fe und 10 cm Al gepackt, so daß die Strahlung der Reihe nach 10 cm Al, 4 cm Fe und 16,5 cm Pb zu durchsetzen hatte. Bei zusätzlicher Abschirmung mit 4 cm Fe allein wurden 22 mJ absorbiert. 10 cm Al allein nahmen 20 mJ fort (Tabelle 3 und Fig. 6). Die Summe von 42 mJ stimmt gut mit den gemessenen 44 mJ überein. Die von den einzelnen Absorberschichten verschluckten Intensitäten addieren sich, was nicht zu erwarten wäre, wenn eine aus dem außen herumgepackten Absorber ausgelöste Sekundärstrahlung, die in bezug auf Härte und Intensität vom Material abhängt, das innere Filter durchdringen würde. Wenn die Annahme richtig ist, daß diese Sekundärstrahlung bei der benutzten Versuchsanordnung ausgeschaltet war, so müßte sich derselbe logarithmische Intensitätsabfall auch unter Verwendung eines Filters aus anderem Material ergeben. Um dieses zu prüfen, wurde das 16,5 cm Pb-Filter durch ein 20 cm Fe-Filter

Tabelle 4. Die Absorption der Ultrastrahlung in verschiedenen Matèrialien. Innenfilter 20 cm Fe.

1	2	3	4	5	6
Material M	Schichtdicke D cm	Intensität hinter Absorber		$\log J$	$\alpha = -\frac{d \log J}{d h}$
		V·cm in 113,53′	J		
Nullwert (hinter 20 cm Fe . .		64,55	1,331	0,1242	
Pb	10	61,06	1,259	0,1000	$2{,}30 \cdot 10^{-3}$
	20	58,20	1,200	0,0792	
Fe	10	61,50	1,268	0,1031	$1{,}91 \cdot 10^{-3}$
	20	59,34	1,224	0,0878	
Al	10	63,40	1,307	0,1163	$0{,}79 \cdot 10^{-3}$

ersetzt. Untersucht wurden die Absorption durch Blei, Eisen und Aluminium. In Tabelle 4 ist das Meßergebnis in derselben Weise wie im Falle des 16,5 cm Pb-Filters dargestellt (Tabelle 4). Für die Ausdrücke $d \log J/dh$ wurden bei Pb und Fe innerhalb der geschätzten Meßgenauigkeit dieselben Werte erhalten. Es ist also auch hier kein Einfluß störender Sekundärstrahlung zu erkennen. Die großen Unterschiede bei Al sind durch die zu geringe Meßgenauigkeit (zu wenig Material) bedingt.

Aus den logarithmischen Neigungen der Intensitätskurven lassen sich äquivalente Schichtdicken bestimmen (Tabelle 5). Unter Berücksichtigung der größeren Genauigkeit der bei Benutzung des 16,5 cm Pb-Filters ausgeführten Messungen wurde über die logarithmischen Neigungen der beiden mit verschiedenen Filtern durchgeführten Meßreihen gemittelt (Tabelle 5, Spalte 9 bis 12). Beim Aluminium wurden hierzu auch die Messungen bei gleichzeitiger Abschirmung mit 4 cm Fe und 10 cm Al hinzugezogen. Die Absorption in 4 cm Fe ist aus der Fe-Kurve (Tabelle 3 und Fig. 6) recht genau bekannt. Es ergibt sich so, daß 10 cm Al 22 mJ absorbieren. Die weitere Bestimmung von $d \log J\, dh$ für Al hieraus ist in Tabelle 6 angegeben. Die Ver-

Tabelle 5. Äquivalente Dicken und Massen verschiedener Materialien.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Material	Ordnungszahl	Atomgewicht	Spez. Gewicht		Dichte der Schalenelektronen	Äquivalente Dicken, berechnet nach dem Gehalt an		$\alpha = -\frac{d \log J}{dh}$ bei Filterung mit				Beobachtete äquivalente Dicken	Beobachtete äquivalente Massen
						Gesamtelektronen	Schalenelektronen	16,5 cm Pb	16,5 cm Pb + 4 cm Fe	20 cm Fe	Mittelwert	$\frac{\alpha_{Pb}}{\alpha_M}$	$\frac{\alpha_{Pb}}{\alpha_M} \cdot \frac{S_M}{S_{Pb}}$
M	Z	A	S	$a = \frac{Z}{A} \cdot S$	$N \cdot \frac{Z}{A} \cdot S$	S_{Pb}/S_M	a_{Pb}/a_M						
Pb	82	207,2	11,4	4,50	$2{,}73 \cdot 10^{24}$	1,00	1,00	$2{,}23 \cdot 10^{-3}$		$2{,}30 \cdot 10^{-3}$	$2{,}26 \cdot 10^{-3}$	1,00	1,00
Hg	80	200,6	13,6	5,27	3,2	0,84	0,85	3,5			3,5	0,65	0,76
Fe	26	55,8	7,5	3,50	2,12	1,52	1,29	1,88		1,91	1,89	1,20	0,78
Al	13	27	2,7	1,30	0,79	4,22	3,46	0,61	$0{,}74 \cdot 10^{-3}$	0,79	0,69	3,3	3,78
H_2O	10	18	1,00	0,555	0,337	11,4	8,11	0,355			0,355	6,4	0,55
C	6	12	1,15 (1,24)	0,575	0,349	9,99	7,82	0,348			0,348	6,5	0,65

hältnisse äquivalenter Dicken lassen sich aus den $\mathrm{d}\log J/\mathrm{d}h$ ohne weiteres bestimmen und sind in Spalte 13 auf Blei bezogen. Zum Vergleich sind in Spalte 7 und 8 Verhältnisse äquivalenter Schichten gegenübergestellt, die einmal unter Berücksichtigung des Schalenelektronengehaltes, das andere Mal unter Einbeziehung auch der Kernelektronen berechnet sind. Hier kommt noch einmal das zahlenmäßig zum Ausdruck, was schon aus Fig. 6 ersichtlich war, daß die Schwächung pro Elektron bei Stoffen geringerer Ordnungszahl erheblich stärker ist. Bei Stoffen mit nicht wohl definiertem spezifischen Gewicht (z. B. Kohle) ist die Angabe äquivalenter Schichten nicht sehr sinnvoll. Es ist daher zweckmäßiger, auch bei allen Stoffen noch die in bezug auf Schwächung äquivalenten Massen anzugeben (Spalte 14), weil diese Angabe unabhängig davon ist, welche Dichte der vorliegende Absorber gerade hat. Bei gleichmäßiger Streuung an Schalen- und Kernelektronen hätten alle Zahlen in Spalte 14 gleich 1 sein müssen. Die Messungen zeigen hiervon sehr starke Abweichungen. Die nähere Diskussion hierüber erfolgt in *8*.

6. Bestimmung des Absorptionskoeffizienten. Im folgenden sollen aus dem gemessenen Intensitätsabfall die Absorptionskoeffizienten der Strahlung bestimmt werden (auf senkrechten Einfall umgerechnet). Über den Verlauf der Absorptionsfunktion selber läßt sich aus meinen Messungen nichts aussagen, da selbst bei großen Schichtdicken nur ein geringer Bruchteil der Intensität absorbiert wird, so daß jede Absorptionsfunktion in dem schmalen Bereich als gerade Linie erscheint. (Siehe auch *7* und Fig. 7.)

Die im Weltenraum aus jeder Richtung mit gleicher Intensität einfallende Strahlung hat der Reihe nach die Atmosphäre, Decken und Wände des Institutsgebäudes und die eigentliche Panzerung in Hohlwürfelform zu durchsetzen. Der Einfachheit wegen sei die Atmosphäre als planparallele Platte, das Institutsgebäude wegen des Gewölbes als Halbkugelschale und die Ionisationskammer als punktförmig angesehen. Die Intensität würde sich dann wie folgt ausdrücken:

$$J = 8 J_0 \int_0^{\pi/4} \Bigg[\int_0^{\operatorname{arctg}\frac{1}{\cos\varphi}} e^{-\frac{\mu_a h_a + \mu_b h_b}{\cos\vartheta}} \sin\vartheta \,\mathrm{d}\vartheta + \int_{\operatorname{arctg}\frac{1}{\cos\varphi}}^{\pi/2} e^{-\frac{\mu_a h_a}{\cos\vartheta} - \frac{\mu_b h_b}{\sin\vartheta\cos\varphi}} \sin\vartheta \,\mathrm{d}\vartheta \Bigg] \mathrm{d}\varphi. \qquad (1)$$

J_0 sei die im Einheitswinkel einfallende Intensität, wenn die Strahlung nur durch die nicht variierten halbkugelförmigen Absorptionsteile (Institutsgebäude und innerer Teil des 16,5 cm Pb-Panzers) geschwächt worden wäre. μ und h seien Absorptionskoeffizienten und Dicke der übrigen Absorber, bei Luft sei hierunter der Druck, gemessen in cm Hg, verstanden. Der Index a beziehe sich auf Luft, der Index b auf die jeweilige Panzerung. φ bedeute das Azimut und ϑ die Zenitdistanz. Der erste Summand in Gleichung (1) gibt die durch die Deckplatte, der zweite die durch die Seitenwände einfallende Intensität an. Genähert kann die Integrationsgrenze arctg $1/\cos\varphi$ durch einen konstanten Winkel ψ ersetzt werden. Eine Reihenentwicklung von (1) nach fortschreitenden Potenzen von $\mu_b h_b$ führt zu dem Ausdruck:

$$J = J_0 \Bigg[2\pi \int_0^{\pi/2} e^{-\frac{\mu_a h_a}{\cos\vartheta}} \sin\vartheta \,\mathrm{d}\vartheta + \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(-\mu_b h_b)^\nu}{\nu!} \Bigg\{ 2\pi \int_0^{\psi} \frac{1}{\cos^\nu\vartheta} e^{-\frac{\mu_a h_a}{\cos\vartheta}} \sin\vartheta \,\mathrm{d}\vartheta + 8 \int_0^{\pi/4} \frac{1}{\cos^\nu\varphi} \,\mathrm{d}\varphi \int_{\psi}^{\pi/2} \frac{1}{\sin^\nu\vartheta} e^{-\frac{\mu_a h_a}{\cos\vartheta}} \,\mathrm{d}\vartheta \Bigg\} \Bigg]. \tag{2}$$

Die logarithmischen Ableitungen nach h_a und h_b ergeben bei Vernachlässigung der Glieder höherer als erster Ordnung von $\mu_b h_b$ und der Ausdrücke mit $\partial\mu_a/\partial h_{a,b}$ und $\partial\mu_b/\partial h_{a,b}$:

$$\frac{\partial \ln J}{\partial h_a} = -\mu_a \frac{\int_0^{\psi} e^{-\frac{\mu_a h_a}{\cos\vartheta}} \operatorname{tg}\vartheta \,\mathrm{d}\vartheta - \mu_b h_b \left\{ \int_0^{\psi} e^{-\frac{\mu_a h_a}{\cos\vartheta}} \frac{\operatorname{tg}\vartheta}{\cos\vartheta} \mathrm{d}\vartheta + 1{,}1222 \int_{\psi}^{\pi/2} e^{-\frac{\mu_a h_a}{\cos\vartheta}} \frac{1}{\cos\vartheta} \,\mathrm{d}\vartheta \right\}}{\int_0^{\pi/2} e^{-\frac{\mu_a h_a}{\cos\vartheta}} \sin\vartheta \,\mathrm{d}\mu - \mu_b h_b \left\{ \int_0^{\psi} e^{-\frac{\mu_a h_a}{\cos\vartheta}} \operatorname{tg}\vartheta \,\mathrm{d}\vartheta + 1{,}1222 \int_{\psi}^{\pi/2} e^{-\frac{\mu_a h_a}{\cos\vartheta}} \,\mathrm{d}\vartheta \right\}}, \tag{3}$$

$$\frac{\partial \ln J}{\partial h_b} = -\mu_b \frac{\int_0^{\psi} e^{-\frac{\mu_a h_a}{\cos\vartheta}} \operatorname{tg}\vartheta \,\mathrm{d}\vartheta + 1{,}1222 \int_{\psi}^{\pi/2} e^{-\frac{\mu_a h_a}{\cos\vartheta}} \,\mathrm{d}\vartheta - \mu_b h_b \left\{ \int_0^{\psi} e^{-\frac{\mu_a h_a}{\cos\vartheta}} \frac{\operatorname{tg}\vartheta}{\cos\vartheta} \mathrm{d}\vartheta + 1{,}2732 \int_{\psi}^{\pi/2} e^{-\frac{\mu_a h_a}{\cos\vartheta}} \frac{\mathrm{d}\vartheta}{\sin\vartheta} \right\}}{\int_0^{\pi/2} e^{-\frac{\mu_a h_a}{\cos\vartheta}} \sin\vartheta \,\mathrm{d}\vartheta - \mu_b h_b \left\{ \int_0^{\psi} e^{-\frac{\mu_a h_a}{\cos\vartheta}} \operatorname{tg}\vartheta \,\mathrm{d}\vartheta + 1{,}1222 \int_{\psi}^{\pi/2} e^{-\frac{\mu_a h_a}{\cos\vartheta}} \,\mathrm{d}\vartheta \right\}}, \tag{4}$$

$$\frac{\partial \ln J}{\partial h_b} = -\mu_b \cdot f(\mu_a h_a, \mu_b h_b). \tag{4a}$$

In Gleichung (8) steht links der aus Messungen bestimmte Barometereffekt. Die rechte Seite läßt sich unter Einführung einiger Abkürzungen weiter vereinfachen:

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial \ln J}{\partial h_a} &= -\mu_a \frac{-Ei(-\mu_a h_a) - \mu_b h_b \cdot \alpha(\mu_a h_a)}{\Phi(\mu_a h_a) - \mu_b h_b \cdot \beta(\mu_a h_a)},\\ \frac{\partial \ln J}{\partial h_a} &= -\mu_a\left(\frac{-Ei}{\Phi} - \mu_b h_b \frac{\alpha + \beta \cdot Ei/\Phi}{\Phi + \mu_b h_b \cdot \beta}\right).\end{aligned}\right\} \quad (3a)$$

[1])

Der erste Bruch von Gleichung (3a) stellt den Anteil einer halbkugelförmigen Panzerung dar. Der zweite Ausdruck ist die Korrektion für den Würfel,

[1]) $\Phi(\mu h) = e^{-\mu h} + \mu h \cdot Ei(-\mu h)$,

$$Ei(-\mu h) = \int_{\infty}^{\mu h} \frac{e^{-u}}{u}\,du.$$

Tabellen Jahnke-Emde Funktionentafel S. 21.

Tabelle 6 gibt den Wert $h\frac{d \ln J}{d h}$ als Funktion von μh wieder. Sie läßt sich zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten benutzen.

Tabelle 6.

μh	$h\frac{d \ln J}{d h}$	μh	$h\frac{d \ln J}{d h}$	μh	$h\frac{d \ln J}{d h}$	$h\mu$	$h\frac{d \ln J}{d h}$
0,00	— 0,0000	0,60	0,987	2,2	2,82	4,2	4,95
0,01	0,0425	0,65	1,051	2,3	2,93	4,3	5,05
0,02	0,0735	0,70	1,114	2,4	3,04	4,4	5,13
0,03	0,1007	0,75	1,176	2,5	3,15	4,5	5,29
0,04	0,1256	0,80	1,237	2,6	3,26	4.6	5,36
0,05	0,149	0,85	1,298	2,7	3,36	4,7	5,45
0,06	0,171	0,90	1,357	2,8	3,47	4,8	5,55
0,07	0,193	0,95	1,418	2,9	3,57	4,9	5,65
0,08	0,213	1,00	1,478	3,0	3,67	5,0	5,75
0,09	0,233	1,1	1,595	3,1	3,78	6	6,80
0,10	0,252	1,2	1,711	3,2	3,89	7	7,83
0,15	0,396	1,3	1,82	3,3	3,99	8	8,85
0,20	0,426	1,4	1,94	3,4	4,10	9	9,87
0,25	0,504	1,5	2,08	3,5	4,16	10	10,88
0,30	0,579	1,6	2,17	3,6	4,31	11	11,8
0,35	0,652	1,7	2,28	3,7	4,41	12	12,9
0,40	0,722	1,8	2,39	3,8	4,52	13	13,9
0,45	0,790	1,9	2,50	3,9	4,63	14	14,9
0,50	0,857	2,0	2,61	4,0	4,73	15	15,9
0,55	0,923	2,1	2,71	4,1	4,83		

Beispiel: Es wird bei 760 mm Luftdruck ein Barometereffekt von 2,00%/cm Hg beobachtet. Zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten für Luft hat man den Ausdruck $h\frac{d \ln J}{d h} = 0{,}02 \cdot 76 = 1{,}52$ zu bilden. Aus der Tabelle ergibt sich $\mu h = 1{,}04$. Zur Bestimmung des Massenabsorptionskoeffizienten ist dieser Wert durch die Luftmasse pro cm² zu dividieren:

$$\frac{\mu}{s} = \frac{1{,}04}{76 \cdot 13{,}6} = 1{,}01 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{cm}^{+2} \cdot \mathrm{g}^{-1}.$$

doch beträgt dieses Glied für die in Betracht kommenden Werte etwa nur $1^0/_{00}$ des ersten Bruches, so daß es vernachlässigt werden kann. Auf der linken Seite von Gleichung (4) steht die experimentell bestimmte logarithmische Neigung. Der Absorptionskoeffizient μ_b läßt sich durch schrittweise Annäherung in der Weise bestimmen, daß der rechts als Faktor auftretende Bruch, der sehr wenig von $\mu_b h_b$ abhängt, zuerst mit einem geschätzten $\mu_b h_b$ berechnet wird. Dieses Verfahren konvergiert außerordentlich schnell. Die Zahlenwerte der Integrale sind für den in Frage kommenden Bereich in Tabelle 7 zusammengestellt, wobei $\psi = 50^0$ gesetzt ist, wie sich geometrisch aus dem Panzeraufbau ergibt. Der Wert der Funktion f aus Gleichung (4a) ist ebenfalls (für $\mu_b h_b = 0{,}08$) dort angeführt (Tabelle 7).

Tabelle 7.

$\mu_a h_a$	$\Phi(\mu_1 h_1) = \int_0^{\pi/2} e^{-\frac{\mu_a h_a}{\cos\vartheta}} \sin\vartheta \, d\vartheta$	$\int_0^{50^0} e^{-\frac{\mu_a h_a}{\cos\vartheta}} \operatorname{tg}\vartheta \, d\vartheta$	$\int_{50^0}^{\pi/2} e^{-\frac{\mu_a h_a}{\cos\vartheta}} d\vartheta$	$\int_0^{50^0} e^{-\frac{\mu_a h_a}{\cos\vartheta}} \frac{\operatorname{tg}\vartheta}{\cos\vartheta} d\vartheta$	$\int_{50^0}^{\pi/2} e^{-\frac{\mu_a h_a}{\cos\vartheta}} \frac{d\vartheta}{\sin\vartheta}$	f
0,70	0,234 95	0,1844	0,0985	0,2286	0,113	$1{,}254_4$
0,90	0,172 40	0,1440	0,0627	0,1778	0,075	$1{,}239_9$
0,95	0,159 94	0,1354	0,0564	0,1670	0,067	$1{,}239_4$
1,00	0,148 50	0,1273	0,0508	0,1568	0,059	$1{,}239_2$

Tabelle 8. Der Absorptionskoeffizient für Luft.

Restgang J	Abschirmung 8 cm Pb-Äqu. des Gebäudes +	$-\frac{d \ln J}{d h}$	$\mu_a h_a$	Absorptionskoeffizient pro cm Hg-Äqu. μ_a/cm Hg-Äqu.	Massenabsorptionskoeffizient μ_a/ϱ Luft
0,302	14,7 cm Pb	2,00	1,04	$13{,}7 \cdot 10^{-3}$	$1{,}01 \cdot 10^{-3}$
	16,5 „ Pb	1,75	0,88	11,6	0,85
	20 „ Fe	1,53	0,79	10,4	0,76
	16,5 „ Pb	1,73	0,87	11,4	0,84
0,100	14,7 cm Pb	1,74	0,87	11,4	0,84
	16,5 „ Pb	1,52	0,79	10,4	0,76
	20 „ Fe	1,33	0,62	8,2	0,60
	16,5 „ Pb	1,50	0,72	9,5	0,70
Messerschmidt	20 cm Pb	1,04	0,47	6,2	0,46

Aus den durch Messungen bestimmten Daten lassen sich unter der Anwendung der soeben abgeleiteten Formeln die Absorptionskoeffizienten numerisch berechnen. In Tabelle 8 sind die aus dem Barometereffekt (Tabelle 1) nach Gleichung (3a) bestimmten Absorptionskoeffizienten angegeben. Zum Vergleich ist der von Messerschmidt[1]) in Halle gemessene Barometereffekt herangezogen. Auffallend ist, daß dieser merkwürdig tief liegt. Der BE, bezogen auf die Ultrastrahlungsintensität, hängt noch von der Größe des abgezogenen Restganges ab. Dieser Restgang konnte bei mir nur durch Vergleich mit ähnlichen Apparaten (z. B. Steinke 0,2 J) geschätzt werden. Wird bei meinen Messungen als Extremfall die Eigenionisation der Kammer gleich Null gesetzt, so daß von der gemessenen Intensität nur die 0,1 J der aus dem Betonsockel stammenden Strahlung abzuziehen sind, so ergibt sich eine untere Schranke des BE und des Absorptionskoeffizienten (Tabelle 8, unterer Teil). Der Messerschmidtsche Wert liegt noch weit darunter. Wodurch dieser Unterschied verursacht ist, läßt sich nicht sagen.

Die Absorptionskoeffizienten der übrigen Stoffe ergeben sich aus den experimentell bestimmten logarithmischen Neigungen der Absorptionskurven durch Division mit dem Faktor f [Gleichung (4a)]. In Tabelle 9 sind in Spalte 4 die Absorptionskoeffizienten pro Zentimeter Schichtdicke und in Spalte 5 die Massenabsorptionskoeffizienten angegeben. Aus letzteren wurde weiter in Tabelle 10 der Absorptionskoeffizient für ein Atom, für ein Elektron der Gesamtzahl mit Einbeziehung der Kernelektronen und außerdem für ein Schalenelektron bestimmt (Tabelle 10). Hinter der zugehörigen Spalte ist jedesmal die relative Schwächung pro Elektron angegeben, wobei μ_e (Pb) gleich 1 gesetzt ist. Wie aus der Tabelle

Tabelle 9. Der Absorptionskoeffizient für verschiedene Materialien.

1	2	3	4	5
Material M	$\alpha = -\frac{d \log J}{d h}$	Spez. Gewicht S	Absorptionskoeffizient pro cm Schichtdicke $\mu/\mathrm{cm}_M = \frac{d \ln J}{d h} \Big/ f$	Massenabsorptionskoeffizient μ/S
Pb	$2{,}26 \cdot 10^{-3}$	11,4	$4{,}20 \cdot 10^{-3}$	$0{,}368 \cdot 10^{-3}$
Hg	3,5	13,6	6,5	0,477
Fe	1,89	7,5	3,51	0,468
Al	0,69	2,7	1,28	0,474
H_2O	0,355	1,00	0,659	0,659
C	0,348	1,15	0,646	0,562

[1]) W. Messerschmidt, ZS. f. Phys. **78**, 668, 1932.

Tabelle 10.

Der atomare Absorptionskoeffizient für verschiedene Materialien.

Material M	Massenabsorptionskoeffizient μ/S	Absorptionskoeffizient pro Atom $b = \frac{\mu \cdot A}{S \cdot N}$ *)	pro Elektron der Gesamtzahl $\mu_e' = b/A$	pro Elektron der Gesamtzahl $\mu_e(M)/\mu_e'$ (Pb)	pro Schalenelektron $\mu_e = b/Z$	pro Schalenelektron $\mu_e(M)/\mu_e$ (Pb)
Pb	$0{,}368 \cdot 10^{-3}$	$12{,}56 \cdot 10^{-26}$	$0{,}0606 \cdot 10^{-26}$	1,00	$0{,}153 \cdot 10^{-26}$	1,00
Hg	0,477	15,8	0,0787	1,30	0,198	1,29
Fe	0,468	4,31	0,0772	1,27	0,166	1,08
Al	0,474	2,11	0,0781	1,29	0,162	1,06
H^2O	0,659	1,96	0,1088	1,79	0,196	1,28
Luft	0,84	3,99	0,139	2,28	0,274	1,79
C	0,562	1,113	0,0927	1,53	0,186	1,21

ersichtlich, folgen aus meinen Messungen erhebliche Unterschiede in den Absorptionskoeffizienten pro Schalenelektron. Die relative Schwächung pro Schalenelektron wird noch in Abschnitt *8* (Fig. 9) mit theoretisch berechneten Werten verglichen.

Es soll noch die Frage beantwortet werden, welchen Einfluß auf die Absolutwerte der Absorptionskoeffizienten ein Fehler bei der Restgangabschätzung hat. Zur Lösung des ursprünglichen Problems, äquivalente Schichtdicken zu bestimmen, braucht dieser Wert nicht bekannt zu sein. Durch Abzug eines falschen Wertes sei die Ultrastrahlungsintensität J mit einem Fehler Δ behaftet. Der natürliche Logarithmus der Intensität ist dann:

$$\ln (J + \Delta) = \ln \left[J \left(1 + \frac{\Delta}{J} \right) \right].$$

Eine Reihenentwicklung nach fortschreitenden Potenzen von Δ/J ergibt:

$$\ln (J + \Delta) = \ln J + \frac{\Delta}{J} - \frac{\Delta^2}{2 J^2} \pm \cdots$$

Jede Bestimmung der Absorptionskoeffizienten läuft in erster Näherung auf eine Multiplikation der Neigung der logarithmischen Intensitätskurven mit irgendeinem Faktor hinaus:

$$\frac{\mathrm{d} \ln (J + \Delta)}{\mathrm{d} h} = \frac{\mathrm{d} \ln J}{\mathrm{d} h} \left[1 - \frac{\Delta}{J} + \left(\frac{\Delta}{J} \right)^2 \mp \cdots \right].$$

Ist der Fehler Δ klein gegen die Ultrastrahlungsintensität, so können die Glieder von höherer als erster Ordnung vernachlässigt werden. Die von den gemessenen Intensitätswerten abgezogene nicht durch die Ultrastrahlung verursachte Ionisation von $0{,}30\,J$ könnte um $\pm\, 0{,}050\,J$ ungenau sein, so daß durch Abzug des nicht genau bekannten Restganges eine Ungenauigkeit

*) $N = 6{,}07 \cdot 10^{23}$ ist die Zahl der Atome im Mol.

der Absolutwerte der Absorptionskoeffizienten von 4% verursacht wird. Berücksichtigt man noch die durch Meßfehler bei den Absorptionskurven verursachte Ungenauigkeit, die bei den meisten Stoffen 1 bis 2% betragen dürfte, so sind die Absolutwerte der Absorptionskoeffizienten bis auf etwa 4 bis 5% genau bestimmt.

7. *Vergleich mit den Messungen anderer Autoren.* Die ersten planmäßigen Untersuchungen über das Verhalten verschiedener Stoffe gegenüber der Ultrastrahlung wurden von Hoffmann[1]) in Angriff genommen. Bei genügend großen Schichtdicken, bei denen das Gebiet der Übergangseffekte überschritten war, fand er eine Absorption nach der Dichte der Schalenelektronen. Auch Myssowsky und Tuwim[2]) bestätigten die Hoffmannschen Ergebnisse. Ebenso glaubte neuerdings auch Tuwim[3]) eine Absorption nach der Schalenelektronendichte aus Zählrohrmessungen schließen zu können. Er fand, daß die Entladungen eines Zählrohres proportional der Schalenelektronendichte des Füllgases seien, also durch eine Strahlung verursacht werden, die durch die Schalenelektronen geschwächt wird. Man kann aber dagegen einwenden, daß dieses keineswegs die primäre Strahlung sein muß, wie es Tuwim annahm, sondern vielmehr eine in der Umgebung entstandene Elektronenstrahlung sein kann. Schindler[4]) dagegen, der sich allerdings hauptsächlich mit den Übergangseffekten beschäftigte, wies darauf hin, daß aus seinen Messungen bei großen Absorberdicken eine stärkere Absorption der Primärstrahlung in Eisen als in Blei folgen würde, wenn er Eisen und Blei nach der Schalenelektronendichte umrechnete[5]). Kolhörster und Tuwim[6]) vergleichen den von Hoffmann und Lindholm[7]) im Gebirge gemessenen Barometereffekt (BE = 4,0%/cm Hg) mit den in gleicher Höhe ausgeführten Wasserversenkmessungen von Millikan und Cameron[8]) und finden bei Umrechnung nach Schalenelektronendichte Übereinstimmung. Ein solcher Vergleich von gemessenem und berechnetem BE dürfte sich jedoch nur sehr unsicher durchführen lassen. Kolhörster und Tuwim berechnen ja auch für denselben Höhenbereich (2000 bis 3000 m) den aus Kolhörsters alten Ballonfahrten bestimmten BE zu 6,5%/cm Hg. Die Apparatur war dabei ebenso ungepanzert wie bei den Wasserversenkmessungen von Millikan und Cameron, aus denen sie einen BE von nur 4,0%/cm Hg errechnen. Meine Messungen zeigen, daß

[1]) G. Hoffmann, Ann. d. Phys. **82**, 413, 1927. — [2]) L. Myssowsky u. L. Tuwim, ZS. f. Phys. **44**, 369, 1927. — [3]) L. Tuwim, C. R. **197**, 79, 1933. — [4]) H. Schindler, ZS. f. Phys. **72**, 625, 1931. — [5]) Allerdings lag dieses an der Grenze seiner Meßgenauigkeit. — [6]) W. Kolhörster u. L. Tuwim, Erg. d. kosm. Phys. **1**, 87, 1931. — [7]) F. Lindholm, Gerlands Beitr. **26**, 416, 1930. — [8]) R. A. Millikan u. G. H. Cameron, Phys. Rev. **37**, 235, 1931.

Schichten gleichen Schalenelektronengehalts nur in erster Näherung einander äquivalent gesetzt werden dürfen. Genauer zeigt sich aber bei einer solchen Umrechnung eine stärkere Absorption bei Elementen geringerer Ordnungszahl.

Merkwürdig an meinen Ergebnissen ist die aus dem BE (1,74%/cm Hg) errechnete außerordentlich starke Absorption in Luft. Auf den Unterschied gegenüber dem von Messerschmidt gefundenen bedeutend geringeren Wert (BE = 1,04%/cm Hg) wurde schon hingewiesen. Es ist aber vielleicht nicht unwichtig, hierzu zu bemerken, daß auch bei Abschirmung mit 10 cm Bleiäquivalent alle neueren Messungen in Königsberg immer einen höheren Barometereffekt zeigen, als die früheren Registrierungen von Hoffmann[1]) in Königsberg und die neueren von Pforte und Messerschmidt[2]) in Halle[3]). Die Unterschiede in den Barometereffekten können von hieraus nicht geklärt werden. Ebenso muß zunächst noch dahingestellt bleiben, ob die Berechnung des Absorptionskoeffizienten daraus restlos berechtigt ist, d. h. ob der Barometereffekt als reiner Absorptionseffekt zu deuten ist. Dagegen sprechen vielleicht die starken Schwankungen des BE, wie sie besonders bei geringer Abschirmung auftreten.

Von Wasser ist der Absorptionskoeffizient aus den Versenkmessungen in Seen bestimmt worden. Millikan und Cameron[4]) finden in dem in Frage kommenden Bereich $\mu = 0{,}67 \cdot 10^{-3}$, Steinke[5]) $\mu = 0{,}66 \cdot 10^{-3}$ cm H_2O. In letzter Zeit sind sehr genaue Versenkmessungen von Regener und Kramer[6]) ausgeführt. Den scheinbaren Absorptionskoeffizienten des Strahlengemisches ohne Komponentenzerlegung nach Kramer gibt Fig. 7 in Abhängigkeit von der Wassertiefe wieder. Berücksichtigt man die zusätzliche Abschirmung meiner Apparatur gegenüber der Kramerschen (5,5 cm Hg Luftdruckunterschied, Gebäude von 8 cm Pb-Äquivalent und

---

[1]) G. Hoffmann u. L. Lindholm, Gerlands Beitr. **20**, 12, 1928. — [2]) W. S. Pforte, ZS. f. Phys. **72**, 511, 1931; W. Messerschmidt u. W. S. Pforte, ebenda **73**, 677, 1932; W. Messerschmidt, ebenda **78**, 668, 1932. — [3]) G. Hoffmann findet 1927 einen BE von 1,25%/cm Hg [bei Berücksichtigung, daß der Restgang nicht $0{,}20\,J$, wie zuerst angegeben, sondern wesentlich kleiner (etwa $0{,}03\,J$) ist], Pforte 1931 einen von 1,25%/cm Hg. 1932 dagegen beobachten Pforte und Messerschmidt einen BE von 1,78%/cm Hg, und im selben Jahre gibt Messerschmidt seinen Wert zu 1,84%/cm Hg an. Während des Jahres 1929 konnte dagegen Steinke (ZS. f. Phys. **64**, 48, 1930) hinter 12 cm Eisen einen mittleren BE von 2%/cm Hg beobachten. Die in den letzten Jahren mit einer Steinke-Standard-Apparatur durchgeführten Dauerregistrierungen (noch nicht veröffentlicht) liefern einen ebenso großen Wert. — [4]) R. A. Millikan u. G. H. Cameron, Phys. Rev. **37**, 235, 1931. — [5]) E. G. Steinke, ZS. f. Phys. **58**, 183, 1929. — [6]) E. Regener, Phys. ZS. **34**, 306, 1933; W. Kramer, ZS. f. Phys. **85**, 411, 1933.

16,5 cm Pb-Panzer), so ergibt sich, daß von etwa 2,50 bis 4,00 m Versenktiefe bei Kramer derselbe Energiebereich der Ultrastrahlung wirksam sein sollte wie bei meinen Messungen. Die Übereinstimmung mit Kramer ist in der Tat überraschend gut, wie Fig. 7 zeigt. Durch die vorgeschalteten Absorber war bei mir der Bereich mit starken μ-Änderungen nicht mehr wirksam. Eine Änderung des Absorptionskoeffizienten wie bei Kramer ist bei meinen Messungen wegen des kleinen Arbeitsbereichs nicht feststellbar.

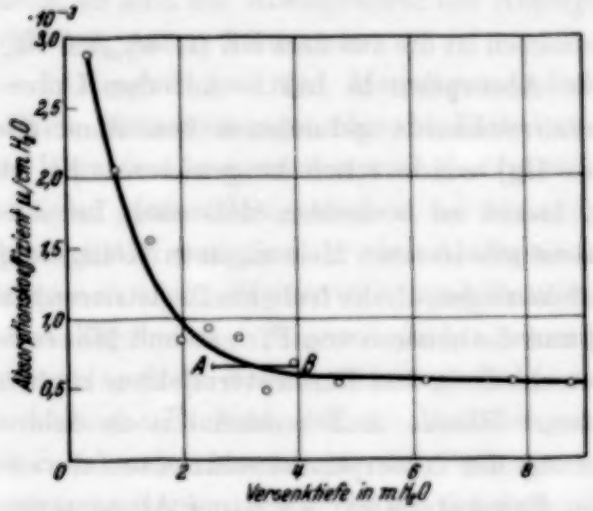


Fig. 7. Der scheinbare Absorptionskoeffizient nach Kramer. AB gibt den vom Verfasser bestimmten Absorptionskoeffizienten und den Arbeitsbereich an.

Von den Absorptionsmessungen mit anderen Materialien ist die von Hoffmann[1]) aufgenommene Bleikurve besonders interessant, weil seine Untersuchungen genau an derselben Stelle ausgeführt wurden, an der meine Apparatur stand. In Fig. 8 sind in logarithmischem Maßstab die früher aufgenommenen drei Bleiabsorptionskurven zusammen mit der Hoffmannschen eingezeichnet, die dabei willkürlich nach oben verschoben ist[2]), da hier nur die Neigungen der Intensitätskurven interessieren. Die Hoffmannschen Werte passen sich recht gut meinen Intensitätskurven an, wenn man ihre Fehlergrenzen berücksichtigt. Der von Hoffmann an-

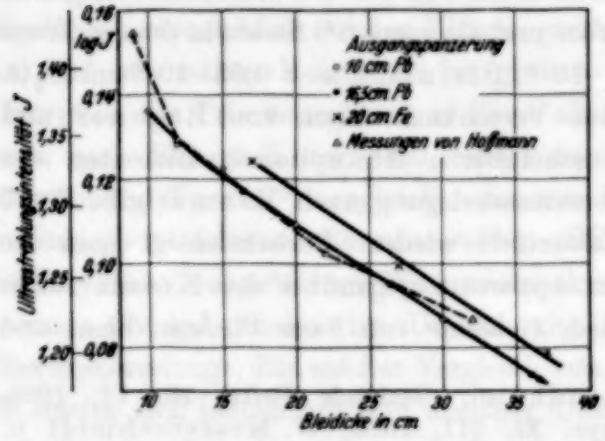


Fig. 8. Bleiabsorptionskurven. Der von Hoffmann angegebene Intensitätsverlauf ist gestrichelt gezeichnet.

[1]) G. Hoffmann, Ann. d. Phys. **82**, 413, 1927. — [2]) Die Verschiebung entspricht einer Multiplikation der Hoffmannschen Intensitätswerte mit dem Faktor 1,38, der etwa dem Verhältnis der Eveschen Zahlen bei der Hoffmannschen und bei meiner Apparatur entspricht.

gegebene Absorptionskoeffizient $\mu = 4{,}2 \cdot 10^{-3}$ cm Pb stimmt aber nur zufällig mit dem von mir bestimmten überein, weil einerseits die Korrektion wegen des würfelförmigen Panzeraufbaues (*6*) nicht berücksichtigt ist, andererseits aus den beiden letzten Punkten eine zu geringe Neigung bestimmt wurde. Beide Fehler heben sich gerade auf. Alle meine Bleiabsorptionskurven zeigen innerhalb der Meßgenauigkeit dieselbe logarithmische Neigung, obwohl der Panzeraufbau jedesmal verschieden war. Die größeren Intensitäten der Bleikurve bei Verwendung des 20 cm Fe-Filters sind durch die veränderte Sekundärstrahlung bedingt, die hinter genügend dicken Schichten bei Eisen eine größere Intensität als bei Blei hat. Steinke[1]) hat mit einer Ionisationskammer die innerhalb eines Kreises mit dem Radius 33^0 um den Zenit einfallende Strahlung mit Bleischichten bis zu 60 cm Blei untersucht und $\mu = 4{,}7 \cdot 10^{-3}$ cm Pb gefunden. Rossi[2]) findet dagegen mit einer Zählrohrapparatur $\mu = 6 \cdot 10^{-3}$ cm Pb. Der wesentlich höhere Wert könnte entweder durch die weicheren Bestandteile der senkrecht einfallenden Strahlung oder auch durch die andere Apparatur bedingt sein.

8. Vergleich mit Theorien über Absorption der Ultrastrahlung. Für einen Teil der Ultrastrahlung ist durch die Entdeckung des geomagnetischen Breiteneffektes der Nachweis einer geladenen Korpuskularstrahlung erbracht. Ihre Energie würde etwa 10^{10} e-Volt[3]) betragen. Der Energiebereich, in dem die Bestimmung äquivalenter Schichtdicken durchgeführt wurde, müßte, da für ihn ein Breiteneffekt nicht mehr auftreten dürfte[4]), aus geladenen Teilchen von mehr als 10^{10} e-Volt Energie bestehen. Es könnte sich aber auch um eine im Erdfeld nicht ablenkbare Korpuskularstrahlung handeln oder überhaupt um γ-Quanten. Deshalb müssen hier alle Möglichkeiten erörtert werden. Bei einer reinen Wellennatur der Ultrastrahlung würde Schwächung durch Compton-Prozesse an den Elektronen stattfinden. Sieht man zunächst von einer Beeinflussung des Atomkerns durch die Strahlung ab, so wären Schichten gleichen Schalenelektronengehaltes einander äquivalent, was nach meinen Messungen aber nur in erster Näherung erfüllt ist. Betrachtet man aber auch die Kernelektronen als frei und in gleicher Weise an der Streuung beteiligt, so wären Schichten gleicher Masse einander äquivalent. Diese Annahme von Jeans und Regener kann, wie schon erwähnt, in keiner Weise durch meine Messungen gestützt werden. Bei dieser Auffassung der Ultrastrahlung als

---

[1]) E. G. Steinke, ZS. f. Phys. **42**, 570, 1927. — [2]) B. Rossi, ZS. f. Phys. **82**, 151, 1933. — [3]) A. H. Compton, Phys. Rev. **43**, 387, 1933. — [4]) Aus obigen Angaben nach Compton errechnet (s. Fig. 6 bei Compton).

harter γ-Strahlung ist noch eine andere Erklärung des Schwächungsprozesses denkbar. Man könnte annehmen, daß Streuung durch Compton-Prozesse wie im ersten Falle nur an den Elektronen der Atomschale stattfindet. Der Atomkern könnte dann eine Zusatzabsorption ergeben, z. B. durch Aufspaltung von γ-Quanten in Elektronenpaare, wie es bei der radioaktiven γ-Strahlung beobachtet ist. Nach neueren Untersuchungen[1]) wächst die Absorption pro Schalenelektron bei ThC''-Strahlung ($\lambda = 4{,}7$ X-E.) mit der dritten Potenz der Ordnungszahl. Bei der Ultrastrahlung ergab sich aber aus meinen Messungen mit wachsender Ordnungszahl im Gegenteil eine Abnahme. Wenn also in dem untersuchten Energiebereich nicht ein ganz neuartiger Schwächungsprozeß von Wellenstrahlung auftritt, so lassen sich meine Messungen nicht unter der Annahme einer reinen Wellennatur der Ultrastrahlung deuten.

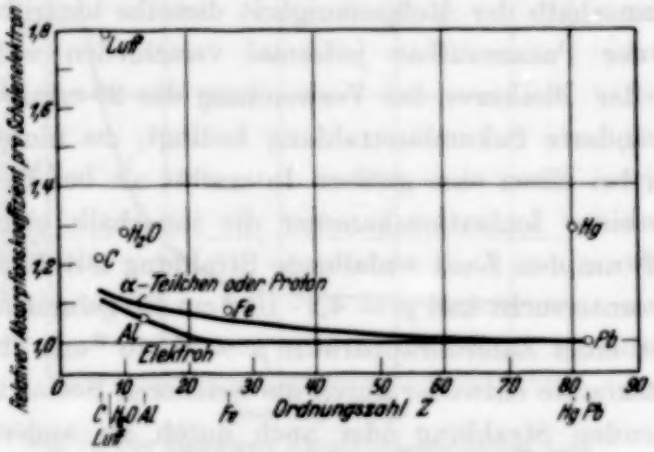


Fig. 9. Die relative Schwächung pro Elektron in Abhängigkeit von der Ordnungszahl. Blei gleich 1 gesetzt. Der Meßpunkt für Hg ist unsicher. Für Luft wurde er aus dem Barometereffekt bestimmt. Die Kurven sind nach Bloch berechnet.

Als nächstes soll die Möglichkeit einer Strahlung geladener Korpuskeln behandelt werden. Das Problem der Bremsung einer solchen Strahlung ist weitgehend durch neuere theoretische Arbeiten von Möller, Heisenberg, Flügge, Bethe und Bloch[2]) geklärt. Die im Atom verschieden stark gebundenen Schalenelektronen nehmen von dem bewegten Teilchen einen verschieden großen Energieteil auf. In Tabelle 11 ist nach einer von Bloch hergeleiteten Formel[3]) die im Mittel an ein Schalenelektron abgegebene Energie für drei verschiedene Teilchenarten und für alle in dieser Arbeit experimentell untersuchten Substanzen ausgerechnet (Tabelle 11 und 12). Es interessiert hier aber nur der Gang mit der Ordnungs-

[1]) L. Meitner u. H. H. Hupfeld, ZS. f. Phys. **75**, 705, 1932; Araktsu, Mem. Sci. Agric. Taihoku (5) **5**, 4, 163, 1932; J. R. Oppenheimer u. J. S. Plesset, Phys. Rev. **44**, 53, 1933. — [2]) H. Bethe, ZS. f. Phys. **76**, 293, 1932; Handb. Geiger-Scheel XXIV/1, 519, 1933; F. Bloch, ZS. f. Phys. **81**, 363, 1933; C. Möller, Ann. d. Phys. **14**, 531, 1932; W. Heisenberg, Ann. d. Phys. **13**, 430, 1932; S. Flügge, ZS. f. Phys. **85**, 693, 1933. — [3]) F. Bloch, ZS. f. Phys. **81**, 374, 1933, Gleichung (34).

zahl. In Tabelle 12 ist aus den Werten von Tabelle 11 die relative Absorption für ein Teilchen von der Energie 10^{10} e-Volt ausgerechnet, wobei der Wert von Blei gleich 1 gesetzt ist. Für Energien zwischen 10^{8} und 10^{12} e-Volt unterscheidet sich die relative Absorption nur unwesentlich. Die experimentell bestimmten Werte (Tabelle 10) sind in Spalte 5 angeführt. Die graphische Darstellung der Meßpunkte, sowie die theoretisch nach Bloch berechneten Kurven zeigt Fig. 9. Es treten bei den beobachteten Werten noch erhebliche Abweichungen auf, trotzdem ist eine Zunahme der Absorption mit abnehmender Ordnungszahl nicht zu verkennen. Bei der Betrachtung der Figur ist aber nicht zu vergessen, daß die Werte für Hg und Al mangels genügender Schichtdicken nur unsicher bestimmt werden konnten, und daß der Wert für Luft aus dem BE als reinem Absorptionseffekt errechnet wurde. Es sieht so aus, als ob bei der Absorption noch andere Effekte auftreten, die in der Theorie noch nicht genügend berücksichtigt sind. Zusammenfassend muß gesagt werden, daß die von mir gefundene Abweichung der Absorption pro Schalenelektron sich nicht restlos durch theoretische Überlegungen deuten läßt, aber wenig-

Tabelle 11. Energieverlust pro Schalenelektron (nach einer von Bloch hergeleiteten Formel berechnet).

Gebremstes Teilchen	Bremsende Substanz	Anfangsenergie in e-Volt					
		10^{8}	10^{9}	10^{10}	10^{11}	10^{12}	10^{13}
		Energieverlust pro Schalenelektron der durchquerten Substanz in 10^{-18} e-Volt					
Elektron	Pb	10,89	12,05	13,21	14,36	15,52	16,68
	Hg	10,90	12,06	13,22	14,38	15,54	16,70
	Fe	10,93	12,09	13,24	14,40	15,56	16,72
	Al	11,86	13,02	14,18	15,34	16,50	17,66
	H_2O	12,03	13,19	14,35	15,51	16,67	17,83
	Luft	12,17	13,33	14,49	15,65	16,81	17,96
	C	12,26	13,42	14,55	15,74	16,90	18,06
Proton	Pb	7,81	8,97	10,13	11,29	12,45	13,61
	Hg	7,83	8,99	10,14	11,30	12,46	13,62
	Fe	8,39	9,55	10,71	11,87	13,03	14,19
	Al	8,74	9,90	11,06	12,22	13,38	14,53
	H_2O	8,87	10,03	11,19	12,35	13,51	14,67
	Luft	9,04	10,20	11,36	12,51	13,67	14,83
	C	9,13	10,29	11,45	12,61	13,77	14,92
α-Teilchen	Pb	14,93	17,25	19,57	21,89	24,20	26,52
	Hg	14,96	17,77	19,59	21,91	24,23	26,54
	Fe	16,09	18,40	20,72	23,04	25,36	27,67
	Al	16,78	19,10	21,42	23,74	26,05	28,37
	H_2O	17,05	19,37	21,68	24,00	26,32	28,64
	Luft	17,38	19,70	22,01	24,33	26,65	29 97
	C	17,56	19,88	22,20	24,51	26,83	29,15

stens läßt sich dem Sinne nach das Meßresultat mit der Annahme einer Strahlung geladener Korpuskeln vereinbaren.

Tabelle 12. Die relative Absorption pro Schalenelektron.

1	2	3	4	5
	berechnet für ein			beobachtet
	Elektron	Proton	α-Teilchen	
Pb	1,00	1,00	1,00	1,00
Hg	1,00	1,00	1,00	1,29
Fe	1,00	1,06	1,06	1,08
Al	1,07	1,09	1,09	1,06
H_2O	1,08	1,10	1,10	1,28
Luft	1,10	1,12	1,12	1,79
C	1,10	1,13	1,13	1,21

Auf die Diskussion der Möglichkeit einer ungeladenen Korpuskularstrahlung muß noch verzichtet werden, da über die Absorption einer solchen Strahlung noch zu wenig bekannt ist.

Die Untersuchungen wurden auf Anregung von Herrn Priv.-Doz. Dr. E. G. Steinke im I. Physikalischen Institut in Königsberg ausgeführt. Die Finanzierung der teuren Aufbauten wurde mit Unterstützung der Helmholtz-Gesellschaft, der Deutschen Notgemeinschaft, des Königsberger Universitätsbundes und aus Institutsmitteln durchgeführt. Zu den Messungen wurden insgesamt 4900 kg Eisen, 4700 kg Blei und 520 kg Aluminium benutzt. Ein Teil des Bleipanzers wurde von der Koholyt A.-G., die Steinkohlenbriketts (1500 kg) von der Deutschen Reichsbahn für die Dauer der Messungen in entgegenkommender Weise überlassen. Ebenso stellte mir Priv.-Doz. Dr. E. G. Steinke einige Apparate aus seinem Privatbesitz zur Verfügung. Für alle diese Unterstützungen sei auch hier vielmals gedankt. Eine besondere Freude ist es mir, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. W. Kaufmann und Herrn Priv.-Doz. Dr. E. G. Steinke für viele Ratschläge und Unterstützungen herzlich zu danken. Ebenso möchte ich auch allen denjenigen, die mir bei dem Umpacken des umfangreichen und schweren Panzermaterials geholfen haben, meinen Dank aussprechen.

Königsberg (Pr.), I. Physikalisches Institut, Oktober 1934.

Die Empfindlichkeit von Lichtzählern.

Von **M. W. Karev**[1]) und **S. F. Rodionov** in Leningrad.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Oktober 1934.)

Es wird die Messung der Empfindlichkeit von Lichtzählern beschrieben. Es wird die Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Intensität und der Wellenlänge des zu untersuchenden Lichtes untersucht. Es werden vergleichende Messungen der Empfindlichkeit als Lichtzähler und als Photoelement in absoluten Größen vorgenommen.

1. Die von Elster und Geitel[2]) in ihrer Arbeit vorgeschlagene Methode zur Messung kleiner Lichtintensitäten fand weite Verbreitung in Form der Lichtzähler, die eine wirkliche Ergänzung und Erweiterung der Geigerschen Zähler im Gebiet langsamer Elektronen darstellten. Da ihre Anwendung auf den verschiedensten Gebieten — Biologie, Meteorologie, Spektroskopie u. a. — weite Perspektiven eröffnete, wurden die Lichtzähler einer ganzen Reihe von Untersuchungen unterworfen.

Trotzdem besteht noch keine völlige Klarheit über die Erscheinungen, die bei der Arbeit mit dem Lichtzähler auftreten. Diese fehlende Klarheit macht es unmöglich, eine Reihe von Feststellungen zu machen, die große praktische Bedeutung haben.

Die Notwendigkeit, diese Feststellungen zu machen, fordert das Aufwerfen einiger Fragen allgemeineren Charakters, deren Entscheidung als Grundlage für die Behandlung von Aufgaben mehr angewandter Art dient.

Einer dieser Punkte ist die Frage nach dem Photoeffekt in Lichtzählern, die sich bei unseren Untersuchungen über die Empfindlichkeit der Methode ergab. Nach der schon von Elster und Geitel vertretenen Anschauung soll jede im Lichtzähler beobachtete Entladung von einem Photoelektron hervorgerufen sein, so daß die Zahl dieser Entladungen proportional dem auffallenden Licht ist.

Die Proportionalität zwischen der Zahl der Entladungen und der Intensität wurde von Locher[3]) direkt bestätigt. Trotzdem muß gesagt werden, daß sowohl die Frage des Photoeffektes in Lichtzählern wie auch die Frage der Proportionalität niemals systematisch untersucht wurde.

Der Unterschied zwischen dem Photoeffekt in Zählern und in Photoelementen besteht darin, daß der Zähler den Austritt einzelner Photo-

---

[1]) Die vorliegende Arbeit wurde als Diplomarbeit im Leningrader Physikalisch-mechanischen Institut verteidigt. — [2]) J. Elster u. H. Geitel, Phys. ZS. **17**, 186, 1916. — [3]) L. Locher, Phys. Rev. **42**, 525, 1932.

elektronen registriert, während man in Photoelementen die Summe der Effekte als Photostrom beobachtet. Die wesentliche Größe, die die photoelektrische Empfindlichkeit der Methode charakterisiert, ist die sogenannte Elektronenausbeute, die das Verhältnis der vom Licht ausgelösten Elektronen zur Zahl der absorbierten Quanten darstellt.

Nach der allgemeinen Vorstellung über den Photoeffekt und nach zahlreichen Versuchsergebnissen soll die Größe dieser Elektronenausbeute erheblich kleiner als Eins sein.

In der Arbeit von Compton und Richardson[1]) ist die Elektronenausbeute in *Photoelementen* für die meisten Metalle eingehend untersucht, während dies in *Lichtzählern* keineswegs der Fall ist. Alle Autoren, die mit Lichtzählern arbeiteten[2]), maßen gewöhnlich die Empfindlichkeit nur für die eine Wellenlänge, die für sie besonderes Interesse darbot, und dehnten die Untersuchungen niemals auf ein etwas breiteres Wellenlängengebiet aus.

Die Meßergebnisse dieser Autoren waren nur schwer zu reproduzieren, da keiner einen genügend stabil arbeitenden Apparat benutzte.

Im Hinblick hierauf und weil alle diese Arbeiten mit verschiedenen Zählern gemacht worden waren, können die Resultate gar keine Vorstellungen über die Natur des Photoeffektes in Lichtzählern geben und erst recht nicht die Frage nach der spektralen Empfindlichkeitsverteilung beantworten.

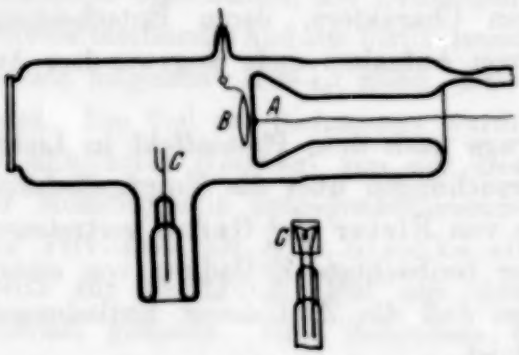


Fig. 1. *A* = Kathode. *B* = Anode. *C* = Aluminium zum Verdampfen.

2. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Bestimmung der Elektronenausbeute für einen Lichtzähler und der Vergleich derselben mit der Ausbeute, die bei Benutzung desselben Apparates als gewöhnliches Photoelement erhalten wurde.

Der Lichtzähler (Fig. 1), mit dem diese Arbeit durchgeführt wurde, war folgendermaßen hergestellt[3]): Auf einen Platinüberzug, der durch Kathodenzerstäubung auf Glas niedergeschlagen war, wurde nach

[1]) K. T. Compton u. O. W. Richardson, Phil. Mag. **26**, 549, 1913. — [2]) J. Elster u. H. Geitel, l. c.; Schreiber u. Friedrich, Biochem. ZS. **227**, 386, 1930; B. N. Rajewsky, Phys. ZS. **32**, 121, 1931; G. M. Frank u. S. F. Rodionov, Biochem. ZS. **249**, 324, 1932. — [3]) S. F. Rodionov u. A. I. Schalnikow, Journ. f. exper. u. theor. Physik (russ.), im Druck.

sorgfältiger Vorübung an der Pumpe eine Schicht von Aluminium verdampft, worauf der Zähler mit Wasserstoff gefüllt (1,8 mm Hg) und abgeschmolzen wurde.

Da der Lichtzähler nur bei sehr kleinen Lichtintensitäten arbeiten kann, deren unmittelbare Messung nicht möglich ist, mußte eine starke Lichtquelle benutzt werden, deren Intensität zunächst gemessen und dann für die Arbeit mit dem Zähler durch ein Filter in bekannter Weise geschwächt wurde.

Als Lichtquelle diente eine Quarz-Quecksilberlampe, deren Licht durch einen Quarzdoppelmonochromator zerlegt wurde. Jede Spektrallinie wurde für sich zur Messung durch entsprechende Verschiebung der Linsen und Prismen fokussiert. Die Strahlenintensität wurde mit einer Thermosäule gemessen.

Als Absorptionsfilter diente eine Chininlösung, die sich in einem Gefäß mit parallelen, plangeschliffenen Quarzplatten befand, deren Entfernung mit einer Mikrometerschraube verändert werden konnte (Absorptionsgefäß von Leiss). Der Abstand zwischen den Platten konnte von 0 bis 15 mm mit einer Genauigkeit von 0,1 mm verändert werden, wodurch sich die Intensität jeder gemessenen Spektrallinie bis zur Grenze der Empfindlichkeit des Zählers verringern ließ. Die Absorption jeder Spektrallinie durch die Chininlösung war vorher gemessen worden und wurde außerdem vor jeder Messung mit dem Lichtzähler durch eine Absorptionsmessung kontrolliert.

Als Größe, die die Arbeit des Apparates charakterisierte, diente der reziproke Wert der Elektronenausbeute.

Je nachdem, ob der Apparat als Lichtzähler oder als Photoelement benutzt wurde, wechselte die Bedeutung dieser Größe: im ersten Falle war es das Verhältnis der Zahl der Quanten zu einer Entladung, im zweiten zu einem Elektron. Es muß bemerkt werden, daß die Zahl der Entladungen für den benutzten Zähler nicht proportional der Intensität des auffallenden Lichtes war.

Damit trotz dieser Unproportionalität die Änderung der Ausbeute in Abhängigkeit von der Wellenlänge festgestellt werden konnte, wurden die Messungen für alle λ bei gleicher Intensität vorgenommen. Jeder Wert der Ausbeute für ein bestimmtes n (die Zahl der Entladungen) und λ war das Mittel aus vier bis sechs Versuchsreihen erhalten.

Es muß schließlich bemerkt werden, daß bei allen Berechnungen der Größe der Ausbeute an Stelle der absorbierten Energie die Menge der

auffallenden Energie eingesetzt wurde, d. h. die Reflexion wurde bei der Rechnung nicht berücksichtigt.

3. Der Lichtzähler, mit dem alle Messungen vorgenommen wurden, arbeitete zwar sehr konstant, hatte aber eine nur verhältnismäßig kleine Empfindlichkeit. Einen empfindlicheren Zähler herzustellen wäre zwar ohne weiteres möglich gewesen, aber für die vorliegende Arbeit spielte das keine besondere Rolle, außerdem arbeitete das schließlich ausgewählte Exemplar besonders gleichmäßig und einwandfrei.

Die Kurven in Fig. 2 geben die wesentlichen Resultate der vorliegenden Arbeit wieder und ermöglichen es, die Wirkungsweise unseres Apparates

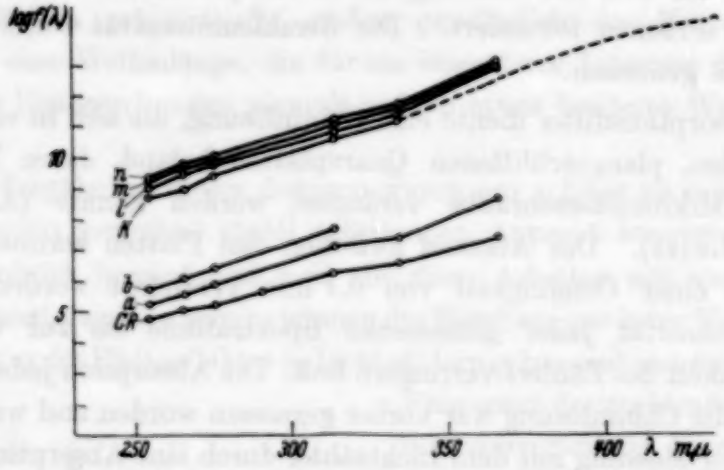


Fig. 2. a = Photoelement Al (400 Volt). b = Photoelement Al (300 Volt).
CR = Angaben von Compton und Richardson (in entsprechenden Einheiten).
k, l, m, n = Lichtzähler Al (480 Volt).

als Zähler und als Photoelement zu vergleichen. Auf der Abszisse sind die Wellenlängen, auf der Ordinate die Ausbeuten in logarithmischem Maßstab angegeben.

Bei Betrachtung der Kurven entsteht sofort die Frage nach dem Grund derartig verschiedener Ausbeuten des Zählers und des Photoelements.

Der Unterschied in den Ausbeuten kann durch die verschiedene Spannung am Zähler und am Photoelement nicht erklärt werden, denn gerade die Kurven für die Ausbeute des Photoelementes (Fig. 2), die bei geringeren Spannungen (300 Volt) erhalten werden, lassen erkennen, daß eine Annäherung der Spannung des Photoelementes (400 Volt) an die Spannung des Zählers (480 Volt) den Unterschied der Ausbeuten zwischen Zähler und Photoelement noch *vergrößern* würde.

Es gibt nur folgende beiden Erklärungsmöglichkeiten für diese Erscheinung: entweder registriert der Lichtzähler nicht alle austretenden

Photoelektronen, oder die austretenden Elektronen werden zwar sämtlich registriert, aber es gibt gewisse Bedingungen, unter denen das Metall nur einen Teil der vom Licht ausgelösten Elektronen wirklich freigibt.

Nimmt man die erste Möglichkeit an, so sollte man bei Erhöhung des Gasdruckes im Zähler und bei entsprechender Vergrößerung der angelegten Spannung wenn auch nicht eine völlige Übereinstimmung der Ausbeuten von Zähler und Photoelement, so doch auf jeden Fall eine Verringerung der Differenz erhalten.

Wenn jedoch der Zähler jedes das Metall verlassende Elektron registriert, dann läßt sich die Differenz der Ausbeuten nur so erklären, daß

Tabelle 1 zu Fig. 2.

λ mμ	Ausbeute in Quant/Elektronen · sec		λ mμ	Ausbeute in Quant/Elektronen · sec	
	Photoelement 400 Volt	Photoelement 300 Volt		Photoelement 400 Volt	Photoelement 300 Volt
254	$1{,}84 \cdot 10^5$	$5{,}28 \cdot 10^5$	313	$1{,}12 \cdot 10^7$	$4{,}14 \cdot 10^7$
265	$3{,}8 \cdot 10^5$	$1{,}32 \cdot 10^6$	334	$2{,}52 \cdot 10^7$	—
275	$8{,}3 \cdot 10^5$	$2{,}38 \cdot 10^6$	365	$3{,}54 \cdot 10^8$	—

Tabelle 2 zu Fig. 2. (Lichtzähler 480 Volt.)

λ mμ	Ausbeute in Quant/Entladung · sec			
	k für $n = 0{,}05$ Entl./sec	l für $n = 1$ Entl./sec	m für $n = 1{,}25$ Entl./sec	n für $n = 1{,}5$ Entl./sec
254	$5{,}45 \cdot 10^8$	$1{,}02 \cdot 10^9$	$1{,}65 \cdot 10^9$	$2{,}41 \cdot 10^9$
265	$7{,}74 \cdot 10^8$	$2{,}5 \cdot 10^9$	$4{,}19 \cdot 10^9$	$5{,}7 \cdot 10^9$
275	$2{,}57 \cdot 10^9$	$5{,}95 \cdot 10^9$	$8 \cdot 10^9$	$1{,}12 \cdot 10^{10}$
313	$3{,}52 \cdot 10^{10}$	$6{,}63 \cdot 10^{10}$	$9{,}9 \cdot 10^{10}$	$1{,}34 \cdot 10^{11}$
334	$1{,}52 \cdot 10^{11}$	$2{,}39 \cdot 10^{10}$	$3{,}25 \cdot 10^{11}$	$4{,}46 \cdot 10^{11}$
365	—	$8{,}1 \cdot 10^{12}$	$8{,}83 \cdot 10^{12}$	$1{,}12 \cdot 10^{13}$
435	$3{,}13 \cdot 10^{14}$	—	—	

es anscheinend unter den Arbeitsbedingungen des Zählers gewisse Faktoren gibt, die nur einem Teil der vom Licht ausgelösten Elektronen gestatten, aus dem Metall auszutreten. Derartige hemmende Faktoren können nur als Folge der Entladungen auftreten, die den Austritt der einzelnen Photoelektronen begleiten.

Sehr wahrscheinlich besteht diese Einwirkung in einer Veränderung der Oberfläche, die den Austritt der folgenden Elektronen bis zur Erreichung eines Gleichgewichtes unmöglich macht. Die Entscheidung, welches die Ursache für die Differenz der Ausbeuten zwischen Zähler und Photoelement ist, kann erst auf Grund weiterer Versuche getroffen werden.

Der verschiedene Gang der Kurven für den Zähler (k, l, m, n in Fig. 2) rührt daher, daß die Zahl der Entladungen bei dem benutzten Zähler nicht proportional der Intensität des auffallenden Lichtes war. Für das benutzte Exemplar kann die Abhängigkeit der Zahl der Entladungen von der Intensität angenähert durch die Formel

$$n = A + B\sqrt{i_\lambda}$$

dargestellt werden, worin n die Zahl der Entladungen in 1 Sek., i_λ die Intensität der betreffenden Spektrallinie und A und B Konstanten sind.

Die Frage der Nichtproportionalität zwischen dem Zählereffekt und der Intensität, sowie eine Reihe weiterer Fragen, deren Beantwortung sich als unerläßlich auf Grund dieser Arbeit erweist, werden weiter von uns untersucht werden.

In der letzten Nummer der Zeitschrift für technische Physik wurde eine Arbeit von Hausser und Kreuchen[1]) veröffentlicht, in der zum ersten Male die Abhängigkeit der Größe der Elektronenausbeute von der Wellenlänge für einen Lichtzähler des (zylindrischen) Geiger-Müller-Typus mitgeteilt wurde. In dieser Arbeit findet sich die Angabe, daß die Größe der Ausbeute für den Zähler der Ausbeute für das Photoelement entspricht.

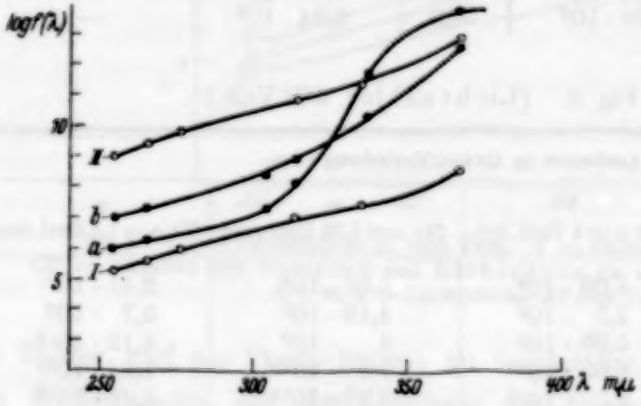


Fig. 3. I = Photoelement Al (400 Volt).
II = Lichtzähler Al (480 Volt).
a = Zähler Cd nach Hausser und Kreuchen.
b = Zähler Zn nach Hausser und Kreuchen.

In der Fig. 3 sind die von Hausser und Kreuchen gefundenen Kurven zusammen mit unseren eingetragen. Aus der Zeichunng ist ersichtlich, daß der Zähler von Hausser und Kreuchen eine erheblich größere Empfindlichkeit hat, als der für die vorliegende Arbeit benutzte. Wenn man entsprechend der Angabe dieser Autoren annimmt, daß die Kurven ihrer Apparate für die Benutzung als Photoelemente ungefähr ebenso verlaufen, d. h. höher als die Kurve I unseres Apparates, dann folgt daraus, daß ihre Apparate als Zähler empfindlicher sind als der unserige, daß sie

[1]) K. W. Hausser u. K. H. Kreuchen, ZS. f. techn. Phys. **15**, 20, 1934.

jedoch eine geringere Empfindlichkeit als Photoelemente aufweisen. Jedenfalls erscheint es uns noch verfrüht, ähnliche Schlüsse zu ziehen, wie die von Hausser und Kreuchen über die Gleichheit der Ausbeuten für Zähler und Photoelemente, die sich nicht auf experimentelle Daten stützen, sondern die nur als allgemeine Erwägung angegeben sind. Nichtsdestoweniger sind auch solche Bedingungen denkbar, bei denen die Ausbeuten als Zähler und als Photoelement gleich oder doch annähernd gleich sein werden. Die vorliegende Arbeit stellt nur eine vorläufige Mitteilung dar; weitere Experimente werden folgen.

Zusammenfassung.

Es wurde die Abhängigkeit der Elektronenausbeute in einem Lichtzähler von der Wellenlänge und der Lichtintensität untersucht.

Es wurde ein Vergleich der Größe der Ausbeute bei der Benutzung als Lichtzähler und als einfaches Photoelement durchgeführt, wobei erhebliche quantitative Unterschiede gefunden wurden.

Zum Schluß sprechen wir Herrn G. M. Frank, in dessen Laboratorium diese Arbeit ausgeführt wurde, sowie Herrn A. I. Schalnikow für eine Reihe wertvoller Hinweise unseren Dank aus.

Leningrad, Physikal.-agronom. Institut, Biophysikal. Laboratorium.

Ein Röntgenspektrometer für Hochvakuum mit Konkavkristall nach Johann.

(Zweite Mitteilung.)

Von **Arne Sandström** in Uppsala.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 5. November 1934.)

Gestützt auf die Erfahrungen mit dem in der ersten Mitteilung[1]) beschriebenen Versuchsapparat wurde ein größerer Spektrograph gebaut, der in Kürze beschrieben wird. Die in der ersten Mitteilung angefangene Klarlegung des Einflusses des Fokussierungsdefektes und des schrägen Einfalls gegen die photographische Platte auf die Verbreiterung der Spektrallinien wird hier fortgesetzt. Das Ergebnis ist, daß die Intensitätsverteilung in der Verbreiterung näherungsweise die Gaußsche Form hat.

Apparatur. Nachdem die vielseitige Brauchbarkeit der Konkavkristallmethode durch die Untersuchungen mit dem in der ersten Mitteilung[1]) beschriebenen Versuchsapparat und durch solche mit anderen Spektrographen[2]) nach Johanns Prinzip erwiesen war, wurde ein größerer und verbesserter Spektrograph gebaut, der durch Benutzung eines gußeisernen Vakuumbehälters von einem neuen, von M. Siegbahn eingeführten Typus eine sehr bequeme Ausführung erhalten konnte.

In Fig. 1 ist der Spektrograph mit aufgeschlagenem Deckel wiedergegeben. Er hat folgende Maße: nutzbare Länge 850 mm, Breite 250 mm und Höhe des Deckels 70 mm. Die Dichtung zwischen Tisch und Deckel erfolgt mit Hilfe eines Gummiringes, der in einer ringsum am Rande des Tisches verlaufenden Rille liegt. Die Röntgenröhre besteht aus zwei Teilen, dem Antikathodenteil, der mit Hilfe einer mit Gummi abgedichteten Durchführung im Tische angebracht ist, und dem Kathodenteil, der in derselben Weise im Deckel befestigt ist. Die beiden Teile der Röntgenröhre schließen mit Hilfe einer Federanordnung lichtdicht gegeneinander. Der sich in einer Geraden erstreckende Glühdraht besteht aus spiralgespultem Wolframdraht; er gibt einen Brennfleck von hinreichender Ausdehnung, um bei kürzestem Abstand zur Kassette einen Bereich von 40 mm auf der Platte vollkommen gleichmäßig zu schwärzen. Die Strahlung tritt durch ein Fenster aus, das sich um den halben Umkreis der Röhre erstreckt. Das Strahlenbündel wird mit Hilfe einer am Antikathodenteil verschiebbaren

[1]) Arne Sandström, ZS. f. Phys. **84**, 541, 1933. — [2]) Harald Karlsson u. Manne Siegbahn, ZS. f. Phys. **88**, 76, 1934.

Blende auf die gewünschte Größe gebracht. Die Röhre und der umgebende Vakuumbehälter werden einzeln für sich evakuiert und man kann daher von der Röhre stammendes sichtbares Licht durch Anbringen einer Aluminiumfolie von 0,5 μ Stärke an dem Fenster vollkommen ausschließen.

Der Spektrograph wird auf dem Tisch des Vakuumbehälters aufgestellt und seine Lage zum Strahlenbündel wird durch einen um die Röntgenröhre drehbaren Arm und durch ein Lineal fixiert, an dem entlang der eine der drei als Stellschrauben ausgebildeten Füße des Spektrographen gleiten

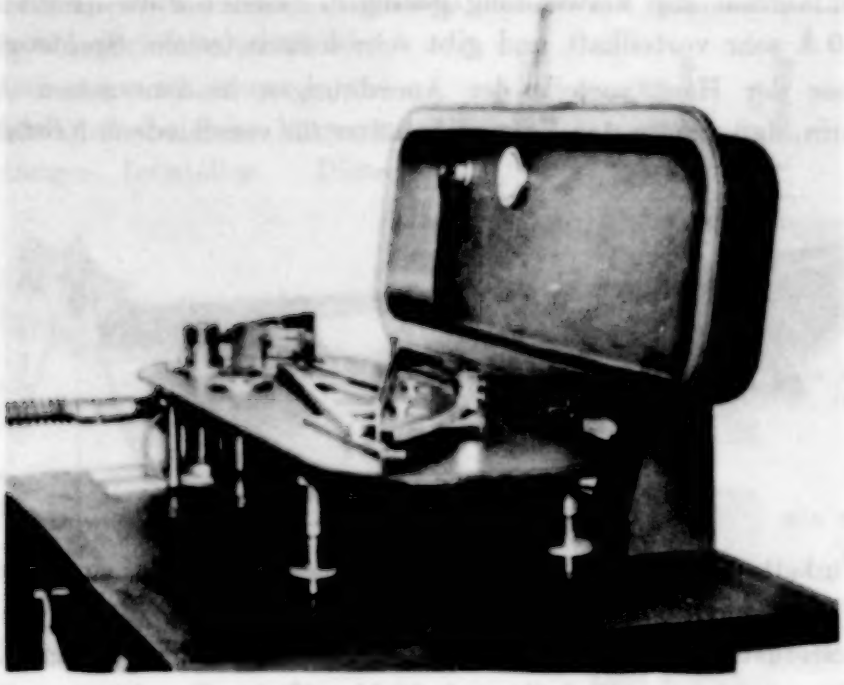


Fig. 1. Totalansicht des neuen Spektrographen.

kann. Die Einstellung des Glanzwinkels erfolgt an einer am Kristallhalter angebrachten Skale, die über einem Index auf dem drehbaren Arm spielt. Mit einem Schirm über dem Kristallhalter wird möglicherweise von der Röhre kommende schädliche Strahlung abgeschirmt.

Der wesentlichste Unterschied zwischen dem neuen und dem früheren Spektrographen besteht darin, daß die den ganzen Winkelbereich umfassende Kassette durch einen verstellbaren Sektor (Fig. 2) ersetzt wurde, an dessen Peripherie eine abnehmbare Kassette verschoben werden kann und an dessen vorderem Rand eine Blende als Strahlungsschutz angebracht ist. Der Sektor ruht auf einem Rahmen, der auf der entgegengesetzten Seite den Kristalltisch trägt. Letzterer hat dieselben Justierungsmöglichkeiten wie

bei optischen Gitteraufstellungen. Der Kristallhalter entspricht im Prinzip dem beim früheren Versuchsapparat angewandten, ist aber bedeutend größer. Die Erfahrung hat nämlich gezeigt, daß es vorteilhaft ist, große Kristallstücke einzubauen; anfänglich gute Kristalle können nämlich beim Zerteilen an Güte verlieren.

Die Kassette wurde abnehmbar gemacht, um den Film beim Einsetzen in sie genau überwachen zu können, was jetzt ganz besonders wichtig war, weil der früher angewandte dicke und steife Eastman Process-Film durch den gewöhnlichen Positivfilm ersetzt wurde, wobei hauptsächlich ebenfalls Eastmanfabrikat zur Verwendung gelangte. Dieser Film ist im Bereich 2 bis 10 Å sehr vorteilhaft und gibt sehr kontrastreiche Spektrogramme.

Einer der Hauptvorteile der Anordnungen in dem neuen Apparat liegt darin, daß man in den Vakuumbehälter für verschiedene Kristallradien

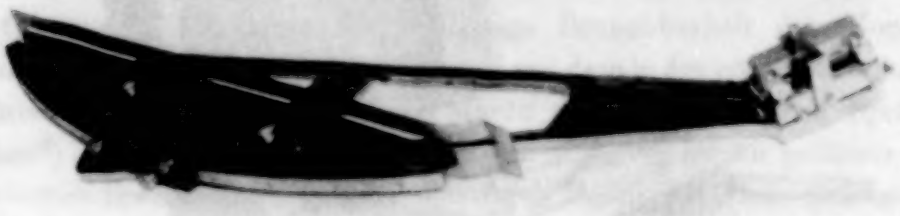


Fig. 2. Der Konkavkristallspektrograph.

und Winkelbereiche leicht verschiedene Spektrographen einsetzen kann und daß sich deren Umtausch bei Bedarf rasch durch einige einfache Handgriffe bewerkstelligen läßt. Derzeit liegen Spektrographen für den Kristallradius $R = 1000$ mm, Winkelbereich 15 bis 45^0, für $R = 700$ mm, Winkelbereich 40 bis 65^0 und für $R = 400$ mm, Winkelbereich 40 bis 85^0 vor.

Die Verbreiterung der Spektrallinien. In der ersten Mitteilung wurde die Intensitätsverteilung in der durch die geometrischen Verhältnisse verursachten Verbreiterung des Wellenlängenbildes berechnet[1]) (erste Mitteilung, Fig. 5e und f). Wenn man den Einfluß der Absorption und der Fluoreszenzstrahlung und die Störungen zufolge der endlichen Größe des photographischen Korns berücksichtigt, kommt man zu einem in Fig. 3 dargestellten Intensitätsverlauf, wenn der Fokussierungsdefekt gleich oder größer als die Verbreiterung zufolge der Emulsionsdicke ($b \geqq b''$) ist,

[1]) In die erste Mitteilung haben sich einige Fehler eingeschlichen. S. 547, Zeile 9 soll lauten: „... der eine für $b'' < b$ (Fig. 5e) und der andere für $b'' > b$ (Fig. 5 f) ...".

was am häufigsten der Fall ist. (Die Bezeichnungen in der Figur sind dieselben wie in der ersten Mitteilung.)

Es ist offenkundig abwegig, mit der Linienverbreiterung so zu rechnen, als ob sie in gleicher Weise wie bei Spektrographen mit Spalt entstanden wäre. Die Form der Kurve ist vielmehr eher derart, daß man mit hinreichender Annäherung annehmen kann, daß sie einer Gaußschen Verteilung der Intensität entspricht. Dabei ist natürlich vorauszusetzen, daß die Kristalle nicht mit gröberen Biegungsfehlern behaftet sind. Die in Fig. 4 wiedergegebenen Aufnahmen und die Photometerkurven in Fig. 5 und 6 zeigen, daß die Linien im großen und ganzen symmetrisch sind; bei den Photometerkurven läßt sich jedoch ein etwas langsamer Intensitätsabfall auf der Seite längerer Wellenlängen feststellen. Diese

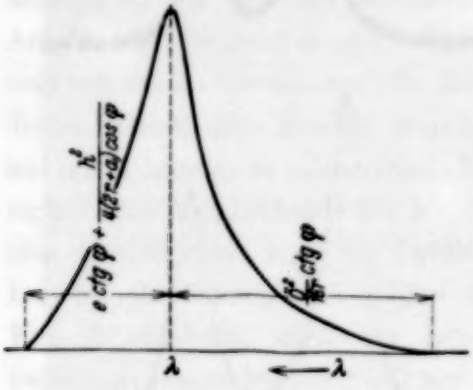


Fig. 3.

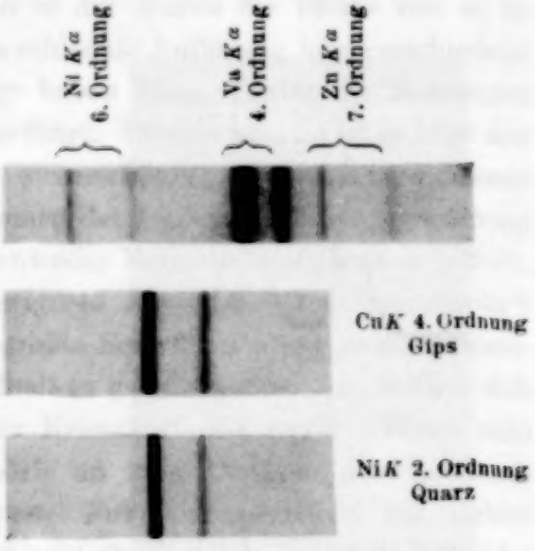


Fig. 4. Einige Aufnahmen von $K\alpha$-Dubletten. Die obere 3 mal vergrößert, die beiden unten 5 mal vergrößert.

Asymmetrie tritt jedoch auch bei Aufnahmen mit der Doppelkristallmethode auf und muß als eine Eigentümlichkeit der betreffenden $K\alpha$-Linien gedeutet werden[1]).

Bisher wurde der Einfluß des Kristallreflexionsbereiches nicht in Betracht gezogen. Im allgemeinen nimmt man an, daß die Intensitätsverteilung desselben sowie die Intensität in der natürlichen Linienbreite Gaußsche Form hat. Wenn man also die nach Gleichung (1), (2) und (3) (erste Mitteilung) berechnete halbe Verbreiterung mit H_B bezeichnet, die halbe Breite des Kristallreflexionsbereiches mit H_E und die vermessene Halbwertsbreite der Linie mit H_M, so ist die wahre Halbwertsbreite H_W der Linie

$$H_W = \sqrt{H_M^2 - H_B^2 - H_E^2}. \qquad (1)$$

[1]) S. K. Allison, Phys. Rev. **44**, 62, 1933.

Es ist schwer zu untersuchen, ob die in Fig. 3 dargestellte Intensitätsverteilung im Einklang mit der Wirklichkeit ist. Eine Prüfung durch Variation der Kristallöffnung wird unmöglich wegen der Schwierigkeit, Kristalle mit großen Öffnungen ohne Biegungsfehler zu erhalten und bei sehr kleinen Öffnungen bekommt man eine Verteilung wie in Fig. 5f der ersten Mitteilung. Auf Umwegen kann man jedoch zu einer gewissen Kontrolle gelangen. Bei Linien, deren Halbwertsbreiten durch Messungen nach der genaueren Doppelkristallmethode gut bekannt sind, kann man wahr-

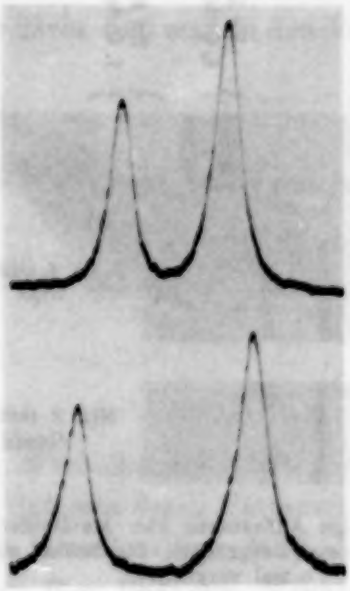


Fig. 5. Oben, Photometerkurve von Zn $K\alpha_1\alpha_2$ 6. Ordnung und unten von Zn $K\alpha_1\alpha_2$ 4. Ordnung mit Gips als Gitter. Abszissenvergrößerung 10 mal.

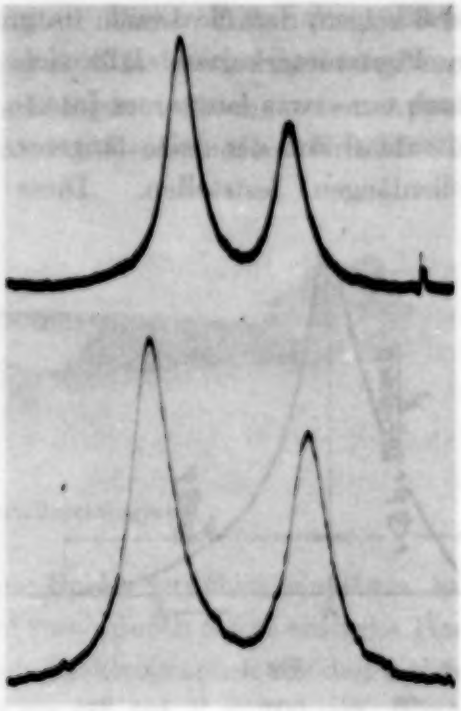


Fig. 6. Oben, Photometerkurve von Ni $K\alpha_1\alpha_2$ 4. Ordnung mit Gips als Gitter. Unten, Photometerkurve von Ni $K\alpha_1\alpha_2$ 3. Ordnung mit Quarz als Gitter. Abszissenvergrößerung 10 mal.

scheinlich einen Vergleich mit den nach Gleichung (1) berechneten Halbwertsbreiten dazu benutzen, ein Urteil über die oben durchgeführten Betrachtungen betreffend die geometrischen Linienverbreiterungen zu bekommen. Als Vergleichsmaterial wurden hauptsächlich die Werte von Allison[1]) und Parratt[2]) benutzt. Die Messungen wurden bei Winkeln $< 43^0$ ausgeführt, wo die Verbreiterung noch ziemlich groß ist. Aus der

[1]) S. K. Allison, l. c. — [2]) Lyman G. Parratt, Phys. Rev. **44**, 695, 1933.

Möglichkeit, höhere Ordnungen zufolge der großen Lichtstärke des Apparats zu verwenden, ergibt sich auch der Vorteil, daß die Vernachlässigung des Einflusses der mikrokristallinen Struktur (der bei Einkristallmethoden nicht bestimmt werden kann) von geringerer Bedeutung wird.

Die Halbwertsbreite wird definiert als Abstand vom Intensitätsmaximum bis zu der Stelle auf der Linie, wo die Intensität auf die Hälfte gefallen ist, und man kann daher bei $K\alpha$-Dubletten folgende Methode zur Bestimmung der Halbwertsbreite von $K\alpha_1$ benutzen. Eine photographische Aufnahme von $K\alpha_1\alpha_2$ wird mit genügend großer Abszissenvergrößerung photometriert. Da die Intensität von α_2 die Hälfte von der von α_1 beträgt, erhält man die doppelte Halbwertsbreite, wenn man in der Kurve die Breite von α_1 in der Höhe der Spitze von α_2 mißt. Da schlechte Auflösung hier verschiedene Schwärzungsverschiebungen zur Folge haben kann, wurden die Messungen nur an gut getrennten Dubletten ausgeführt. Ebenso wichtig ist es, von den Messungen alle solchen Aufnahmen auszuschließen, die aus irgendeinem Anlaß einen Schleier zeigen. Variationen der kontinuierlichen Schwärzung sind schwer zu eliminieren; die Johannsche Methode ermöglicht es jedoch, diesen schädlichen Einfluß durch geeignete Anordnung des Brennflecks[1]) auf ein Minimum zu reduzieren. Die größte Fehlerquelle liegt in der Schwierigkeit, die Mittenblende des Kristallhalters genau einzustellen, woraus sich eine Unsicherheit über die Größe der Kristallöffnung ergibt. Wenn man bei der Justierung auf größte Schärfe an zwei Punkten des Rowland-Kreises einstellt, wird der berechnete Fokussierungsdefekt im Gebiet zwischen diesen beiden Punkten und seitlich derselben zu klein. Bei der hier behandelten Untersuchung war dieser Fehler so klein, daß er ganz vernachlässigt werden konnte. Mit Rücksicht auf die hier behandelten Fehlerquellen und die Fehler bei Vermessung der Photometerkurven dürfte man zu der Annahme berechtigt sein, daß der Fehler der Endwerte höchstens 10% beträgt.

Die Untersuchung umfaßt 75 Aufnahmen von $K\alpha$-Dubletten der Elemente 22 Ti bis 30 Zn mit Quarz und Gips als Kristallen. Einige Beispiele dieser Aufnahmen sind in Fig. 4 wiedergegeben. Die Linien wurden im Siegbahnschen Photometer mit 50facher Abszissenvergrößerung photometriert. Die Fig. 5 und 6 geben einige Photometerkurven mit 10facher Abszissenvergrößerung wieder.

Es zeigte sich, daß $2\,H_M$ auf 0,005 mm genau erhalten werden konnte. Die Werte von H_E in Gleichung (1) wurden nach Gleichung (7) und (8)

[1]) Arne Sandström, Erste Mitteilung, S. 543.

in Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen[1]), berechnet. Die Kristallöffnung betrug 15 mm, der Kristallradius 1000 mm. Die Höhe des Brennflecks war durch die Blende auf 1,5 mm begrenzt. Die Dicke der photographischen Schicht wurde im Mikroskop gemessen; sie betrug 0,028 mm. Die gefundenen Halbwertsbreiten (in X-E.) sind in Tabelle 1 für Gips und in Tabelle 2 für Quarz zusammengestellt.

Tabelle 1. Halbwertsbreiten in X-E. mit Gips.

	3. Ordnung	4. Ordnung	5. Ordnung	6. Ordnung	7. Ordnung	Mittelwert
Zn		0,30		0,27	0,28	0,28
Cu		0,35		0,32		0,34
Ni		0,38		0,34		0,36
Co	0,38		0,41			0,40
Fe	0,58		0,58			0,58
Mn	0,72					0,72
Cr	0,66	0,65				0,66
Va	0,65	0,69				0,67
Ti	0,72					0,72

Tabelle 2. Halbwertsbreiten in X-E. mit Quarz.

	2. Ordnung	3. Ordnung	4. Ordnung	Mittelwert
Zn	0,33	0,30	0,32	0,32
Cu	0,38	0,38		0,38
Ni	0,43	0,38		0,40
Co	0,49			0,49
Fe	0,56			0,56
Mn	0,73			0,73
Cr	0,61			0,61
Va	0,75			0,75

Aus den Tabellen ist zu entnehmen, daß die Übereinstimmung zufriedenstellend ist, und zwar nicht nur zwischen den verschiedenen Ordnungen, sondern auch zwischen den mit den verschiedenen Kristallen Gips und Quarz erhaltenen Werten. Die Werte für verschiedene Ordnungen bei demselben Element zeigen keinen systematischen Gang, der auf einen Einfluß der Mikrostruktur zurückgeführt werden könnte. Es wäre auch sehr unwahrscheinlich, daß die vierte Ordnung von Zn $K\alpha_1$ mit Gips so gute Übereinstimmung mit der vierten Ordnung mit Quarz zeigen würde, wenn sich die Mikrostruktur und die Behandlung der Kristallflächen bei der hier in Betracht kommenden Meßgenauigkeit zu erkennen geben würde.

[1]) Zweite Auflage, S. 20. Berlin 1931.

Der angewandte Gipskristall hatte eine natürliche Oberfläche und der Quarzkristall (von Steeg & Reuter, Dicke 0,5 mm) war sicher bearbeitet.

Tabelle 8 gibt einen Vergleich zwischen den hier erhaltenen Halbwertsbreiten und den Werten von Allison und von Parratt. Wie ersichtlich, ist die Übereinstimmung befriedigend. Die jetzt erhaltenen Werte sind allgemein höher, was vielleicht daher stammt, daß eine Bestimmung des Einflusses der mikrokristallinen Struktur unmöglich war. Jedenfalls ist die Übereinstimmung gut genug, um die folgende Aussage zu gestatten:

Tabelle 3.

	22 Ti	23 Va	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn
Konkavkristall	0,72	0,71	0,64	0,72	0,57	0,44	0,38	0,36	0,30
Doppelkristall (Allison)					0,50	0,41	0,32	0,29	0,26
Doppelkristall (Parratt)	0,62	0,58	0,55	0,55	0,51		0,36		

Die Intensitätsverteilung in der Verbreiterung der Spektrallinien, die wegen des Fokussierungsdefektes und des schrägen Einfalls des Strahlenbündels gegen die photographische Schicht entsteht, kann durch eine Kurve wiedergegeben werden, die näherungsweise Gaußsche Form besitzt.

Auflösung und Trennung. Die Nachteile des Fokussierungsdefektes bei Versuchen, dichte Liniengruppen aufzulösen, spielen keine so große Rolle, wie man früher annahm. Nur bei Kristallen mit solchen Qualitäten und mit ebenso kleiner oder noch kleinerer Gitterkonstante als Kakspat übertrifft der Fokussierungsdefekt die Verbreiterung durch den Kristallreflexionsbereich und die Dicke der photographischen Schicht (Kristallöffnung $\delta = 15$ mm). Schon bei Quarz wird die Trennung dichtliegender Linien hauptsächlich durch die beiden letzteren Ursachen der Linienverbreiterung erschwert. Da jedoch die als Vorzug der Methode sich ergebende bedeutende Erhöhung der Intensität es ermöglicht, Aufnahmen in höheren Ordnungen zu machen, lassen sich die genannten Schwierigkeiten umgehen. Als Beispiel einer Aufnahme in der zweiten Ordnung wird in Fig. 7 die Photometerkurve einer Aufnahme der Ag $L\alpha$-Gruppe in der zweiten Ordnung mit Gips als Kristall wiedergegeben (vgl. Fig. 10 in der ersten Mitteilung, S. 553).

Die Intensität. Der Umstand, daß sich eine große Anzahl Intensitätsverteilungen vom Typus der Fig. 3 zufolge der natürlichen Linienbreite und des Kristallreflexionsbereiches überdecken, hat zur Folge, daß es sich vom Intensitätsgesichtspunkt aus wirklich lohnt, die Kristallöffnung noch weiter zu erhöhen, auch nachdem die Verbreiterung der Linien die

Größe des photographischen Korns überschritten hat. Bei Versuchsaufnahmen mit verschiedenen Kristallöffnungen ergab sich, daß die Intensität bei 15 mm Kristallöffnung etwa sechsmal größer war als bei 3 mm Öffnung. Abgesehen von den Schwierigkeiten bei Beurteilung der Intensität spricht dieser Befund dafür, daß Proportionalität zwischen der Lichtstärke und der Größe der Kristallöffnung vorliegt. — Ein Vergleich mit der Lichtstärke bei einem Spektrographen mit Spalt ist schwieriger anzustellen. In diesem Zusammenhange sei bemerkt, daß sich die in der ersten Mitteilung an-

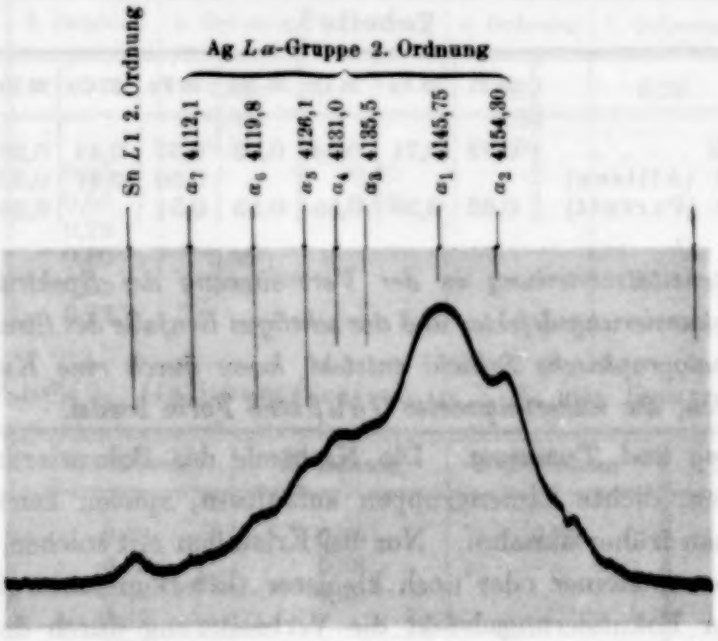


Fig. 7. Photometerkurve von der Ag L-Gruppe 2. Ordnung. Abszissenvergrößerung 5 mal. Rechts bewirken die Al $K\alpha$-Linien eine Störung. Sie sind vom Al-Folium des Schutzfensters sekundär erhalten.

gegebenen Stromstärken auf einen verlängerten Brennfleck beziehen, der hinreichend groß ist, um ohne irgendwelche Verschiebung des Spektrographen gegen den Brennfleck ein 60 mm langes (oder mit dem ersten Apparat ein noch längeres) Spektrogramm zu geben.

Ich benutze die Gelegenheit, auch an diesem Orte meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Manne Siegbahn, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für das freundliche Entgegenkommen, mit dem er mir die Werkstätte des hiesigen Instituts und deren Personal für den Bau der neuen Apparatur zur Verfügung stellte.

Uppsala, Physikalisches Institut der Universität, November 1934.

Berechnung der Beugungsintensitäten von Molekularstrahlen an starren Kristalloberflächen.

Von **W. Lenz** in Hamburg.

(Eingegangen am 17. Oktober 1934.)

In Vereinfachung des Problems der Beugung von Molekularstrahlen an Kristallen wird die Beugung an einer starren periodisch gewellten Fläche betrachtet (§ 1) und eine strenge, aber meist unhandliche Reyleighsche Behandlungsweise durch zwei Näherungsverfahren ersetzt: eine hier nur skizzierte[1]) geometrisch-optische Methode (§ 2) und insbesondere eine weiterführende, auf der Anwendung des Huygensschen Prinzips beruhende Methode, bei der das Verhalten der Welle unmittelbar an der Oberfläche als Superposition der einfallenden und der an der betreffenden Stelle regulär reflektiert gedachten Welle beschrieben wird (§ 3); Endformel (9) und (10). Der Vergleich mit einem nach Rayleigh durchführbaren Sonderfall erweist sehr gute Brauchbarkeit des Verfahrens für die bei Molekularstrahlversuchen in Frage kommenden Fälle (§ 4), ohne wie die Rayleigh-Methode unhandlich zu werden.

§ 1. Problemstellung. Die folgenden Betrachtungen sind angeregt worden durch die Experimente von O. Stern über die Reflexion und Beugung von Molekularstrahlen an Kristalloberflächen. Als „Kristalloberfläche" wird dabei definiert der Ort, an dem der Schwerpunkt des auftreffenden Strahlmoleküls in das Gebiet steilen — der Einfachheit halber hier unendlich steil gedachten — Potentialanstiegs eintritt. Die Gestalt dieser Fläche ist bedingt durch die Größe und Anordnung der die Kristalloberfläche bildenden Atome und der auftreffenden Moleküle. Es wird also diese Fläche im allgemeinen bei demselben Kristall von der Beschaffenheit der auftreffenden Strahlmoleküle abhängen. Es wird nun ferner der Einfachheit halber angenommen, daß die Kristalloberfläche als starr angesehen werden darf, daß also sowohl von der Veränderlichkeit infolge der Wärmebewegung als auch von der Energie-Impulsübertragung vom Molekularstrahl auf die Kristallatome abgesehen werden kann[2]). In Wirklichkeit scheint allerdings diese Wechselwirkung durchaus, und vielleicht wesentlich, ins Spiel zu kommen, denn unter den soeben charakterisierten Annahmen ist eine Erklärung aller derjenigen experimentell gefundenen Intensitätsänderungen des reflektierten Strahls nicht möglich, die bei sonst gleicher Anordnung dadurch entstehen, daß die Kristalloberfläche in sich gedreht wird; denn für den reflektierten Strahl ändert sich hierbei die (stets Null betragende) Phasendifferenz der einzelnen Streustrahlen nicht. Infolgedessen können die folgenden Über-

[1]) Durchgeführt in der anschließend abgedruckten Arbeit von E. Brandt. — [2]) Eine Berücksichtigung dieses Umstandes soll in einer späteren Arbeit erfolgen.

legungen nicht unmittelbar auf die Sternschen Experimente Anwendung finden; sie stellen nur mehr eine Vorstufe zu deren Erklärung dar. Aber auch unabhängig von diesen Experimenten scheinen sie mir allgemeinoptisch von Interesse zu sein.

Es handelt sich also unter den vorgenommenen Idealisierungen um die Beugung von Wellen an einer undurchdringlichen, vollkommen reflektierenden Oberfläche $z = f(x, y)$. Denkt man an einen Kristall mit kubischem Gitter, z. B. NaCl oder LiF, und ist $2d$ der kleinste Abstand gleicher Atome, so gilt $f(x + 2n_1 d, y + 2n_2 d) = f(x, y)$, wenn n_1 und n_2 ganze Zahlen bedeuten[1]). Wollte man im Elementargebiet nun jede beliebige Gestalt von $f(x, y)$ zulassen, so wäre die Behandlung des Problems ungemein kompliziert, und die Fragestellung würde sich weit entfernen von dem eigentlichen Ausgangspunkt, den Verhältnissen bei den Sternschen Experimenten. Trifft nämlich ein He- oder ein Hg-Atom auf die Oberfläche des LiF-Kristalls, so muß das Atom als groß betrachtet werden gegen die Ionen des Kristalls, und infolgedessen muß die nach der obigen Definition zu konstruierende Kristalloberfläche als sanft gewellt gedacht werden, so daß der Unterschied in den z-Werten für den höchsten und tiefsten Punkt der Fläche wohl nicht mehr als $d/3$, wahrscheinlich aber wesentlich weniger betragen wird. Deshalb wird im folgenden in der Hauptsache an sanft gewellte Oberflächen gedacht.

Naturgemäß ist das Problem nur interessant für Wellenlängen λ, die mit der Gitterkonstante d vergleichbar sind. Auch hier jedoch können wir in Anlehnung an die Verhältnisse bei den Sternschen Experimenten eine Vereinfachung vornehmen und uns auf den Fall $\lambda/d \leqq 1/5$ beschränken. Diese Einschränkung ist wesentlich für die Möglichkeit, Näherungsverfahren zu entwickeln, die es gestatten, für eine sanft gewellte, aber sonst beliebig gestaltete Oberfläche $z = f(x, y)$ die Intensitäten der Beugungsmaxima zu berechnen, falls eine ebene Welle bzw. ein Strahlenbündel von kleinem Öffnungswinkel auffällt. Vorausgesetzt, daß die hier gemachten Annahmen über die unendliche Steilheit des Potentialanstieges an der Oberfläche und deren Starrheit berechtigt sind, wäre es dann möglich, aus den beobachteten Beugungsintensitäten auf die Gestalt der Oberfläche Rückschlüsse zu ziehen.

§ 2. Methoden zur Behandlung des Beugungsproblems. Die nächstliegende Methode ist die der Integration der Wellengleichung $\Delta u + k^2 u = 0$ unter Erfüllung der Randbedingung an der Oberfläche. Sie ist von Rayleigh auf den Fall eines Strichgitters, also eines eindimensionalen Problems $z = f(x)$ angewendet worden. Die Fläche und die einfallende ebene Welle

[1]) Die Koordinatenachsen sind parallel den Kristallachsen gedacht.

werden unendlich ausgedehnt gedacht, so daß die gebeugte Welle angesetzt werden kann als Superposition ebener Wellen in den Richtungen, die durch die Fraunhoferschen Interferenzbedingungen $\alpha_n - \alpha = n\,\lambda/d$ usw. gegeben sind. Allerdings müssen hierbei auch die zu $\alpha_n > 1$ gehörenden imaginären Winkel mitberücksichtigt werden, die zu schnell abklingenden (inhomogenen) Wellen führen. Die Bestimmung der gebeugten Intensitäten gelingt indes nur für den Fall einer rein sinusförmig gefurchten Fläche $z = f(x) = a \cos \varkappa x$, $\varkappa = 2\pi/d$, sofern noch $a \ll d$. Diese Rayleighsche Methode ist in der folgenden Arbeit von E. Brandt insofern vervollkommnet worden, als sich durch einen Kunstgriff wesentlich schneller konvergierende Näherungsausdrücke für die Beugungsintensitäten angeben ließen. Bei Anwendung des Verfahrens auf beliebig gestaltete Oberflächen, z. B. schon für zwei Glieder einer Fourier-Entwicklung $f(x) = a_1 \cos \varkappa x + a_2 \cos 2\varkappa x$, scheint man indessen schon auf unüberwindliche Schwierigkeiten zu stoßen. Deshalb sind im folgenden zwei bequemere Verfahren ausgearbeitet worden, die sich den Umstand zunutze machen, daß bei den Sternschen Experimenten $\lambda/d \leqq {}^1/_5$ ist.

Für so kleine Wellen liegt es nahe, als Ausgangspunkt die geometrische Optik zu benutzen. Hierin besteht das eine der beiden Verfahren. Die einfallende ebene, jetzt als Parallelstrahlgesamtheit aufzufassende Welle erfährt eine reguläre Reflexion an der gewellten Fläche. Die von jedem Element dieser Fläche reflektierte Strahlengesamtheit kann in größerer Entfernung praktisch als Kugelwelle betrachtet werden, und es bietet keinerlei Schwierigkeiten, die Amplitude bzw. Intensität dieser Kugelwelle in großer Entfernung aus der Gaußschen Krümmung des reflektierenden Oberflächenelements zu berechnen.

Wesentlich ist nun allerdings, daß bei der Superposition dieser reflektierten Wellen über die geometrische Optik hinausgehend die Besonderheit der Phasenverhältnisse beachtet wird. In die gleiche Richtung geschieht Reflexion sowohl an konvex als an konkav gewölbten Flächenelementen. Bei der Reflexion an den ersteren hat man es mit einem divergierenden, bei den letzteren jedoch mit einem zunächst konvergierenden Strahlenbündel zu tun, das erst nach Durchgang durch einen Brennpunkt bzw. zwei Brennlinien in ein divergierendes Bündel übergeht. Nach Debye[1]) geschieht aber bei Durchgang durch eine Brennlinie ein Phasensprung um $\pi/2$, also bei einem Brennpunkt bzw. zwei Brennlinien, was in unserem Fall jeweils vorliegt, ein Sprung um π. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes erhält

[1]) Vgl. etwa M. v. Laue, Enc. d. Math. Wiss. V, 24, S. 439 ff.

man dann aus der Superposition der an den periodisch sich wiederholenden Stellen einer beliebigen Fläche $z = f(x, y)$ reflektierten Wellen die Intensität der „gebeugten" Wellen, die natürlich ihre Maxima an den durch die Fraunhoferschen Bedingungen bestimmten Richtungen haben.

Es fragt sich nun, wieweit das so gewonnene Ergebnis eine brauchbare Näherung darstellt. Um dies zu prüfen, hat es in der folgenden Arbeit E. Brandt übernommen, die hier skizzierte Methode für den Fall der rein sinusförmig gewellten Oberfläche durchzurechnen und mit dem aus der vervollkommneten Rayleighschen Methode gewonnenen Ergebnis zu vergleichen. Es zeigt sich, daß die Übereinstimmung recht befriedigend ist, selbst für den Fall $\lambda/d = 1/5$, jedoch nur soweit diejenigen Maxima behandelt werden, die hinreichend weit von der Grenze des Winkelbereichs geometrisch-optischer Reflexionsmöglichkeiten liegen. Diese Grenze ist ja bedingt durch die maximale Neigung, die die Oberflächennormale mit dem Einfallswinkel besitzt. Darüber hinaus sind zwar wellentheoretisch Beugungsmaxima vorhanden, wenn auch an Intensität schnell abnehmend; geometrisch-optisch fehlen sie jedoch vollkommen, und es wird hieraus verständlich, daß auch schon in der Nähe dieser Grenze die Übereinstimmung mangelhaft wird.

Diese Methode ist zwar instruktiv und deshalb mitteilenswert, indem sie zeigt, wie das Beugungsproblem auf höchst primitive Weise nicht nur verständlich gemacht, sondern auch praktisch angenähert werden kann; ihre Anwendbarkeit ist zwar im Gegensatz zur Rayleighschen Methode an keine Bedingung bezüglich der Gestalt der Oberfläche $z = f(x, y)$ geknüpft, doch ist sie wegen des obengenannten Mangels verbesserungsbedürftig. Sie kann insofern als überholt gelten durch die folgende auf das Huyghenssche Prinzip sich stützende Methode, bei der die Wellenbewegung in der unmittelbaren Nähe jeder Stelle der Oberfläche als Superposition von einfallender und reflektierter Welle aufgefaßt, das Zusammenwirken dieser reflektierten Wellen aber nicht geometrisch-optisch verfolgt, sondern dem Prinzip entnommen wird.

§ 3. Anwendung des Huyghensschen Prinzips. Wenn u_P die Wellenfunktion am Aufpunkt P und r_{JP}, dessen Abstand von einem Element do_J der beugenden Oberfläche bedeutet, ferner $k = 2\pi/\lambda$ die Wellenzahl, dn das Längenelement der nach außen gerichteten Normalen und der Index J, daß die betreffenden Werte am Integrationspunkt der Oberfläche zu nehmen sind, so verlangt das Huyghenssche Prinzip bekanntlich:

$$4\pi u_P = \int \left(\frac{\partial u}{\partial n}\right)_J \frac{e^{ikr_{PJ}}}{r_{PJ}}\, do_J - \int u_J \frac{\partial}{\partial n} \frac{e^{ikr_{PJ}}}{r_{PJ}}\, do_J. \qquad (1)$$

Nach obigem soll nun in der Nähe der Oberfläche die Wellenbewegung als Superposition einer ebenen einfallenden und reflektierten Welle betrachtet werden, wobei die erstere die Amplitude 1 und die letztere die komplexe Amplitude $A(\mathfrak{r}_J)$ haben möge, indem durch das Argument $\mathfrak{r}_J$ angedeutet wird, daß diese Amplitude vom Ort $\mathfrak{r}_J$ auf der Oberfläche abhängig zu denken ist. Die beiden Vektoren $\mathfrak{k} = k \cdot \mathfrak{s}_0^{(e)}$ und $\mathfrak{k}^{(r)} = k\mathfrak{s}_0^{(r)}$ mögen die einfallende und die an der betreffenden Stelle $\mathfrak{r}_J$ reflektierte Welle charakterisieren. Dann ist im Sinne des Obigen in der Nähe dieser Stelle zu setzen:

$$u = e^{i(\mathfrak{k}\mathfrak{r})} + A(\mathfrak{r}_J)\, e^{i(\mathfrak{k}^{(r)}\mathfrak{r})}. \tag{2}$$

Wegen der Annahme vollkommener Reflexion an der Oberfläche ist dort $u = 0$ zu setzen, so daß aus (2) folgt:

$$A(\mathfrak{r}_J) = -\, e^{i\left(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}^{(r)},\, \mathfrak{r}_J\right)}. \tag{3}$$

Sei $\mathfrak{n}_0$ der Einheitsvektor in der Normalenrichtung, dann findet man aus (2) ferner:

$$\left|\frac{\partial u}{\partial n}\right|_J = i\,(\mathfrak{k}\mathfrak{n}_0)\, e^{i(\mathfrak{k}\mathfrak{r}_J)} + i\,(\mathfrak{k}^{(r)}\mathfrak{n}_0)\, A(\mathfrak{r}_J)\, e^{i\left(\mathfrak{k}^{(r)},\, \mathfrak{r}_J\right)}.$$

Die Ortsveränderlichkeit von $A(\mathfrak{r}_J)$ kann außer Betracht bleiben, weil die Differentiation normal zur Oberfläche erfolgt. Da wegen des Reflexionsgesetzes $(\mathfrak{k}\mathfrak{n}_0) = -(\mathfrak{k}^{(r)}\mathfrak{n}_0)$, so vereinfacht sich dieser Ausdruck mit Rücksicht auf (3) zu $2i\,(\mathfrak{k}\mathfrak{n}_0) \exp. i\,(\mathfrak{k}\mathfrak{r}_J)$, und man erhält wegen $u_J = 0$ aus (1):

$$4\pi u_P = 2i \int (\mathfrak{k}\,\mathfrak{n}_0)\, e^{i(\mathfrak{k}\mathfrak{r}_J)} \cdot \frac{e^{ikr_{PJ}}}{r_{PJ}}\, \mathrm{d}\, o_J. \tag{4}$$

Dieser Ausdruck kann seiner Herleitung entsprechend nur näherungsweise richtig sein. Man könnte ihn verbessern durch Berechnung der Werte u_P an Orten der Oberfläche, wo sich ja Null ergeben sollte; diese Werte könnte man in (1) einsetzen und in (2) berücksichtigen und dadurch einen neuen Ausdruck für u_P gewinnen usw. Viel bequemer ist es, die Gültigkeit von (4) ebenso wie die des geometrisch-optischen Verfahrens an dem von Rayleigh behandelten Sonderfall einer rein sinusförmig gewellten Oberfläche zu prüfen. Dies soll hier geschehen und zunächst für jede beliebige Oberflächengestalt $z = f(x, y)$ aus (4) der Ausdruck für die Amplitude bzw. Intensität der Wellenbewegung in großer Entfernung von der Oberfläche aufgestellt werden.

Es werde auf der Oberfläche ein Anfangspunkt gewählt und der jetzt in großer Entfernung befindliche Aufpunkt von diesem Punkt aus durch

$\mathfrak{R} = R \cdot \mathfrak{R}_0$ charakterisiert. Dann ist näherungsweise $r_{PJ} = R - (\mathfrak{R}_0 \mathfrak{r}_J)$. Mit den Definitionen $k\mathfrak{R}_0 = \mathfrak{k}^P$ und $\mathrm{d}\mathfrak{o}_J = \mathrm{d}\mathfrak{n}_0\, o_J$ entsteht dann aus (4):

$$4\pi u_P = 2i \frac{e^{ikR}}{R} \cdot \int e^{i(\mathfrak{k} - \mathfrak{k}^P, \mathfrak{r}_J)} (\mathfrak{k}\, \mathrm{d}\mathfrak{o}_J). \tag{5}$$

Die allgemeinste Form einer periodisch gewellten Oberfläche führt zu der folgenden Beziehung zwischen dem Ort $\mathfrak{r}_E$ in dem den Anfangspunkt enthaltenden Elementargebiet und einem entsprechend gelegenen Punkt eines beliebigen anderen Elementargebietes:

$$\mathfrak{r}_J = \mathfrak{r}_E + \mathfrak{a}_0 \cdot \mu \cdot a + \mathfrak{b}_0 \cdot \nu \cdot b, \tag{6}$$

wo $\mathfrak{a}_0$ und b_0 zwei irgendwie in der xy-Ebene gelegene, den Kanten des Elementargebietes parallele Einheitsvektoren sind, und a und b die kleinsten Abstände homologer Punkte in diesen Richtungen und μ und ν ganze Zahlen bedeuten. Die gesamte Fläche möge $M \cdot N$ Elementargebiete enthalten, und es sei abkürzungsweise gesetzt:

$$F_M(\xi) = \frac{e^{iM\xi} - 1}{e^{i\xi} - 1} = e^{i\frac{M-1}{2}\xi} \cdot \frac{\sin\frac{M}{2}\xi}{\sin\frac{\xi}{2}} \tag{7}$$

Dann entsteht aus (5) mit Rücksicht auf (6):

$$\left.\begin{aligned} 4\pi u_P &= 2i \frac{e^{ikR}}{R} \cdot F_M\{(\mathfrak{k} - \mathfrak{k}^P, \mathfrak{a}_0)\, a\} \cdot F_N\{(\mathfrak{k} - \mathfrak{k}^P, \mathfrak{b}_0)\, b\} \cdot O, \\ Q &= \int_{(E)} e^{i(\mathfrak{k} - \mathfrak{k}^P, \mathfrak{r}_J)} (\mathfrak{k}\, \mathrm{d}\mathfrak{o}_E), \end{aligned}\right\} \tag{8a,b}$$

wobei die Integration also jetzt nur über ein einziges Elementargebiet zu erstrecken ist. Die F-Faktoren heben in bekannter Weise die Fraunhoferschen Maxima heraus. Praktisch kommt nun nicht das einzelne Hauptmaximum zur Beobachtung, sondern das Integral über dieses mitsamt der Nebenmaxima. Dies bedingt eine Integration des Quadrats des Absolutwertes von (8) über einen engen, um das betreffende Hauptmaximum herumliegenden Winkelraum. Der Einfachheit halber sei $a = b = d$ und $\mathfrak{a}_0 = \mathfrak{i}$, $\mathfrak{b}_0 = \mathfrak{j}$, also parallel den xy-Koordinatenrichtungen, dann ist der Winkelraum durch $\mathrm{d}\alpha\, \mathrm{d}\beta/\gamma$ darstellbar, und eine einfache Integration über die F-Quadrate liefert den vor dem folgenden Ausdruck stehenden Faktor und die Gesamtintensität des betreffenden Maximums, reduziert auf die Einheitsentfernung $R = 1$ vom Anfangspunkt der beugenden Oberfläche, wird:

$$I_{pq} = \frac{M \cdot N}{\gamma_{pq}} \left(\frac{\lambda}{2\pi d}\right)^2 \cdot O_{pq} \cdot O^*_{pq}, \tag{9}$$

wenn O^* das konjugiert Komplexe des Ausdrucks (8b) bedeutet und das betreffende Maximum durch die ganzen Zahlen p und q in den Fraunhoferschen Bedingungen

$$\alpha - \alpha_{pq} = p\,\lambda/d, \qquad \beta - \beta_{pq} = q\,\lambda/d$$

charakterisiert ist. Unter Einführung dieser Interferenzbedingungen in (8b) ergibt sich dann mit Rücksicht darauf, daß aus $z = f(x, y)$ ersichtlich $(\mathfrak{k}\, d\mathfrak{o}_E) = \{\mathfrak{k}_z - \mathfrak{k}_x f_x - \mathfrak{k}_y f_y\}\, dx\, dy = k\,(\gamma - \alpha f_x - \beta f_y\}\, dx\, dy$ für den Ausdruck O_{pq} in (9):

$$\left.\begin{aligned} O_{pq} = k \int_0^d e^{i\frac{2\pi}{d}(px + qy) + i(\gamma - \gamma_{pq})kf(x,y)} \\ \cdot \{\gamma - \alpha f_x - \beta f_y\}\, dx\, dy. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Aus (9) mit (10) wären für beliebige Oberflächen $z = f(x, y)$ die gesuchten Beugungsintensitäten zu gewinnen. Die Ausführung dieser Integration könnte bei gewissen versuchsweise gemachten Annahmen über $f(x, y)$ numerisch erfolgen, oder aber nach einer an das Folgende anschließenden Methode.

§ 4. Durchführung für einen Sonderfall. Um entsprechend dem Obigen ein Urteil über die Brauchbarkeit der vorstehend entwickelten Methode zu gewinnen, soll unter Einführung einer sogleich zu besprechenden Zahl ε gesetzt werden:

$$f(x, y) = \varepsilon d \left\{\cos 2\pi \frac{x}{d} + \cos 2\pi \frac{y}{d}\right\}, \tag{11}$$

da dieser Fall nach der Rayleighschen Methode durchgeführt und mit deren Ergebnis verglichen werden kann. Da nach (11) der Höhenunterschied des höchsten und tiefsten Punktes der beugenden Oberfläche gleich $4\,\varepsilon d$ ist und dieser Betrag für auftreffende He-Atome und LiF als Kristall höchstens zu $d/3$ zu schätzen ist, so wird hier, wie übrigens auch im allgemeinen, ε zwischen $^1/_{10}$ und $^1/_{20}$ liegen.

Unter Einführung neuer Variabler $\xi = 2\pi x/d$, $\eta = 2\pi y/d$ und mit der Abkürzung:

$$s_{pq} = (\gamma - \gamma_{pq})\, k\varepsilon d \tag{12}$$

entsteht aus (10):

$$O_{pq} = k\left(\frac{d}{2\pi}\right)^2 \int_0^{2\pi} e^{i(p\xi + q\eta) + i s_{pq}(\cos\xi + \cos\eta)} \cdot \{\gamma + 2\pi\varepsilon(\alpha \sin\xi + \beta \sin\eta)\}\, d\xi\, d\eta,$$

was mittels der Besselschen Funktionen J_n leicht übergeführt werden kann in:

$$O_{pq} = (i)^{p+q} \cdot k d^2 \left\{\gamma + \frac{2\pi\varepsilon}{s_{pq}} (\alpha p + \beta q)\right\} J_p(s_{pq}) J_q(s_{pq}). \tag{13}$$

Da nach (12) und den Interferenzbedingungen $2\pi\varepsilon p/s_{pq} = (\alpha - \alpha_{pq})/(\gamma - \gamma_{pq})$, so empfiehlt es sich, die $\{\ \}$ auf den Nenner $\gamma - \gamma_{pq}$ zu bringen, so daß man im Zähler $\alpha(\alpha - \alpha_{pq}) + + = 1 - \alpha\alpha_{pq} - \beta\beta_{pq} - \gamma\gamma_{pq}$ behält; bei rein formaler Vertauschung von Einfalls- und Beugungsrichtung ändert sich also nur das Vorzeichen des Nenners und man erhält die Identität:

$$-\left\{\gamma + \frac{2\pi\varepsilon}{s_{pq}} (\alpha p + \beta q)\right\} = \gamma_{pq} \left\{1 + \sigma_1 \frac{p}{s_{pq}} + \sigma_2 \frac{q}{s_{pq}}\right\}, \tag{14}$$

$$\sigma_1 = 2\pi\varepsilon \frac{\alpha_{pq}}{\gamma_{pq}}, \quad \sigma_2 = 2\pi\varepsilon \frac{\beta_{pq}}{\gamma_{pq}}. \tag{14a}$$

Einsetzen von (14) in (13) und (13) in (9) liefert endlich für die Intensität:

$$I_{pq} = M N d^2 \cdot \gamma_{pq} \left\{1 + \sigma_1 \frac{p}{s_{pq}} + \sigma_2 \frac{q}{s_{pq}}\right\}^2 \cdot J_p^2(s_{pq}) J_q^2(s_{pq}). \tag{15}$$

Die Rayleighsche Methode führt zu dem gleichen Ausdruck[1]), nur ist statt $\sigma_{1,2}$ zu setzen:

$$\Delta_1 = s_{pq} - s_{p+1,q}, \quad \Delta_2 = s_{pq} - s_{p,q+1} \tag{15a}$$

und zu fordern, daß die $\{\ \}$ in (15) sich nur wenig von 1 unterscheidet. In nullter Näherung ist also die Übereinstimmung vollkommen. Aber auch in erster Näherung ergibt sich gute Übereinstimmung solange so viele Maxima vorhanden sind, daß z. B. die Differenz der α-Werte benachbarter Maxima klein ist gegen diesen Wert selbst, also $\alpha_{p+1,q} - \alpha_{p,q} \ll \alpha_{pq}$. Denn dann ist nach (15a) und (12) unter Fortlassung der Indizes und unter Anwendung der Interferenzbedingungen auf $\Delta\alpha$:

$$\Delta_1 = \frac{\partial s}{\partial \alpha} \Delta\alpha = k\varepsilon d \frac{\alpha}{\gamma} \cdot \frac{\lambda}{d} = 2\pi\varepsilon \frac{\alpha}{\gamma} = \sigma_1$$

in Übereinstimmung mit (14a) bzw. (15); analog gilt dann $\Delta_2 = \sigma_2$.

Wie weit die Übereinstimmung in erster Näherung geht, wenn die soeben gemachte Voraussetzung vieler Maxima nicht gilt, ist schwer zu übersehen, da dann die Rayleighsche Methode unübersichtlich wird. Im Sternschen Fall $\lambda/d \leqq 1/5$ liegen immer so viele Maxima vor, daß (15) mit (14a) eine vollkommen ausreichende Näherung darstellt.

---

[1]) Vgl. (2, 27), (2, 25) und (2, 22) der folgenden Arbeit von E. Brandt.

Da (9) mit (10) nicht von der Gestalt der Oberfläche abhängt, darf man hiernach die angenäherte Gültigkeit dieser Ausdrücke auch für nicht sinusförmig gewellte Oberflächen annehmen. Allerdings wird es notwendig sein, sich auf sanft gewellte Oberflächen zu beschränken, da sonst der einfache Ansatz (2) nicht mehr zulässig sein wird, indem die Oberfläche auf die Ausdehnung einer Wellenlänge auch nicht mehr näherungsweise als eben betrachtet werden kann; es kommen z. B. Schattenwirkungen an der Oberfläche selbst in Frage, die die Anwendung von (2) unmöglich machen, weil dann hier schon Beugungen wesentlich ins Spiel treten. Leider stößt, wie schon bemerkt, die Berechnung von u_p nach (4) für Punkte der Oberfläche selbst auf so große rechnerische Schwierigkeiten, daß die Angabe von scharfen Kriterien für die Anwendbarkeit der hier entwickelten Methoden äußerst umständlich wird. Für die bei der Reflexion und Beugung von Molekularstrahlen in Frage kommenden Verhältnisse dürfte jedoch die hier angegebene Methode durchaus genügen.

Das in (11) bis (15) benutzte Verfahren läßt sich ausdehnen auf den Fall einer allgemeineren Form von $f(x, y)$, nämlich:

$$f(x,y) = a_{10} \sin 2\pi \frac{x}{d} + a_{01} \sin 2\pi \frac{y}{d} + f_1(x,y),$$

$$f_1(x,y) = \sum_{\substack{-\infty \\ m,n \neq 0}}^{+\infty} a_{mn} \sin \frac{2\pi}{d} (mx + ny + \vartheta_{mn}),$$

wenn kf_1 im ganzen Integrationsgebiet als klein gegen 1 angesehen werden darf; leider ist diese Bedingung erst nachträglich prüfbar. Dann kann nämlich exp. ikf_1 in eine Reihe entwickelt werden, von der man sich auf das erste Glied beschränken mag, und es bietet dann keinerlei Schwierigkeiten, die Integrale (10) durch Besselsche Funktionen auszudrücken. Man erhält dann nach (9) die Intensitäten als Funktionen der a_{mn} und $\alpha\beta\gamma$ und kann aus den gemessenen Intensitäten und Winkeln die a_{mn} berechnen. Es könnte dabei allerdings vorkommen, daß selbst bei Gültigkeit unserer Annahmen über die Starrheit der Kristalloberfläche, die Intensitäten durch die gefundene Endformel nicht darstellbar sind, da ja die neue Voraussetzung $kf_1 \ll 1$ nicht erfüllt zu sein braucht. Deshalb erscheint es geraten und wohl auch rechnerisch nicht wesentlich komplizierter, (10) unter Zugrundelegung einer plausiblen Form von $f(x, y)$ numerisch zu integrieren und durch kleine Abänderungen von $f(x, y)$ die Übereinstimmung zu erzielen.

Geometrisch-optische und wellentheoretische Methode zur Berechnung der Beugungsintensitäten von Molekularstrahlen an starren Kristalloberflächen.

Von **E. Brandt** in Berlin.

(Eingegangen am 17. Oktober 1934.)

Es wird die in § 2 der vorstehenden Arbeit von W. Lenz skizzierte geometrisch-optische Methode durchgeführt (Kap. I) und mit dem nach Rayleigh wellentheoretisch durchführbaren Sonderfall sinusförmig gewellter Gitteroberflächen auf ihre Brauchbarkeit verglichen (Kap. III). Das Rayleighsche Verfahren wird dabei vervollständigt (Kap. II), und es werden praktische Näherungslösungen angegeben. Die Übereinstimmung erweist sich innerhalb der zu Beginn von Kap. III angegebenen Bedingungen als vollkommen.

Einleitung. Der Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Durchführung der in der vorangehenden Arbeit von W. Lenz in § 2 angegebenen geometrisch-optischen Methode zur Behandlung der Beugung von Molekularstrahlen an starren Kristalloberflächen. Diese besteht im wesentlichen darin, daß die einfallende ebene, als Parallelstrahlengesamtheit aufzufassende Welle an der gewellten Oberfläche eine reguläre Reflexion erfährt. Man betrachtet die von jedem Element dieser Fläche reflektierte Strahlengesamtheit in großer Entfernung als Kugelwelle und kann somit deren Amplitude bzw. Intensität aus der Gaußschen Krümmung des reflektierenden Oberflächenelementes berechnen. Über die geometrische Optik hinausgehend sind jedoch die Phasenverhältnisse zu beachten, weil sowohl konvex wie konkav gewölbte Oberflächenelemente in die gleiche Richtung reflektieren. Da die an den letzteren reflektierten Strahlenbündel Brennlinien, bzw. Brennpunkte zu passieren haben, erleiden sie nach Debye Phasensprünge um $\pi/2$ bzw. π. Superponiert man, unter Berücksichtigung dieser Phasensprünge, die an den periodisch sich wiederholenden Stellen der gewellten Oberfläche reflektierten Wellen, so erhält man die Intensität der „gebeugten" Welle, deren Maxima in den durch die Fraunhoferschen Bedingungen bestimmten Richtungen liegen.

Zur Prüfung der Brauchbarkeit dieser Methode wird für den Sonderfall der sinusförmig gewellten Oberfläche ein hierfür von Rayleigh angegebenes wellentheoretisches Verfahren vervollkommnet. Leider ist die wellentheoretische Behandlungsweise nicht auf beliebige Oberflächengestalt ausdehnbar, während die hier zu entwickelnde geometrisch-optische Methode auf beliebige Gestalt der Gitteroberfläche anwendbar ist. Um die Güte

und die Anwendbarkeit des geometrisch-optischen Verfahrens näher zu prüfen, wurden außerdem in einigen Sonderfällen allgemeine und zahlenmäßige Vergleiche zwischen den beiden Methoden angestellt, die innerhalb gewisser, zu Beginn von Kapitel III angegebener Grenzen eine vollkommene Übereinstimmung ergaben.

I. Geometrisch-optische Methode.

§ 1. Allgemeiner eindimensionaler Fall. Es werde zunächst der Reflexionsvorgang eines parallelen Strahlenbündels an einer eindimensional gewellten Oberfläche untersucht, was dem Fall eines Strichgitters entspricht. Die Oberfläche sei gegeben durch

$$z = f(x) \quad \text{oder} \quad F(x, z) = f(x) - z = 0, \tag{1, 1}$$

wo $f(x)$ eine in x periodische Funktion mit der Furchenlänge (Gitterkonstanten) a darstellen soll. Der Einfachheit halber seien in der Folge alle auftretenden Längen in der Einheit a gemessen. Die Furchen laufen nach diesem Ansatz parallel zur y-Achse, und die x—z-Ebene hat mit der gewellten Oberfläche die in (1, 1) gegebene Schnittkurve.

Nun möge aus einer beliebigen, in der x—z-Ebene liegenden Richtung (Richtungskosinus: α, γ) ein paralleles Strahlenbündel auf die Oberfläche auffallen und an einem Oberflächenpunkt x_0, y_0 reflektiert werden (Richtungskosinus α', γ'). Dann ist der Einheitsvektor in der Einfalls- bzw. Reflexionsrichtung:

$$\mathfrak{e}^0 = \alpha \cdot \mathfrak{i} + \gamma \cdot \mathfrak{k}, \quad \mathfrak{r}^0 = \alpha' \cdot \mathfrak{i} + \gamma' \cdot \mathfrak{k}, \tag{1, 2}$$

wenn wir die Einheitsvektoren in den Achsenrichtungen mit $\mathfrak{i}, \mathfrak{j}, \mathfrak{k}$ bezeichnen.

Der Einheitsvektor der Normalen zur Oberfläche ist

$$\mathfrak{n}^0 = \frac{\operatorname{grad} F}{|\operatorname{grad} F|} = \frac{f'}{n}\,\mathfrak{i} - \frac{1}{n}\,\mathfrak{k} \quad \text{mit} \quad n = (f'^2 + 1)^{1/2}. \tag{1, 3}$$

Zwischen $\mathfrak{r}^0$, $\mathfrak{e}^0$ und $\mathfrak{n}^0$ besteht nach dem Reflexionsgesetz folgende Beziehung:

$$\mathfrak{r}^0 = \mathfrak{e}^0 - 2\,\mathfrak{n}^0\,(\mathfrak{e}^0\mathfrak{n}^0). \tag{1, 4}$$

Sei $\mathrm{d}s$ ein Element auf dem Schnitt (1, 1) und ϱ der Krümmungsradius an der betreffenden Stelle, so übersieht man leicht, daß der Öffnungswinkel $\mathrm{d}\omega$ der auf $\mathrm{d}s$ reflektierten Strahlen:

$$\mathrm{d}\omega = 2\,\frac{\mathrm{d}s}{\varrho}. \tag{1, 5}$$

Man definiere jetzt die Intensität i pro Winkeleinheit. Ferner nehme man an, daß das einfallende parallele Strahlenbündel die Flächenintensität $I = 1$ habe. Sei jetzt der Querschnitt eines zu betrachtenden parallel einfallenden Strahlenbündels $\Delta q = \Delta s\,(\mathfrak{e}^0 \mathfrak{n}^0) = 1$, dann wird für unser reflektiertes Bündel

$$i = \frac{1}{|\Delta\,\omega|} = \left|\frac{\varrho}{2}\,(\mathfrak{e}^0\,\mathfrak{n}^0)\right|. \tag{1,6}$$

Nunmehr soll noch i ausgedrückt werden durch die Furchenform $f(x) = z$ und die Richtungskosinus der Einfalls- bzw. Reflexionswinkel.

Aus (1, 4) können wir einen einfachen Ausdruck für n^2 herleiten, wenn wir $\mathfrak{n} = n \cdot \mathfrak{n}_0$ einführen und z. B. folgende Komponentengleichung betrachten:

$$\gamma' = \gamma + \frac{2}{n}\,(\mathfrak{e}^0\,\mathfrak{n}^0), \quad \text{d. h.} \quad n^2 = \frac{2\,(\mathfrak{e}^0\,\mathfrak{n})}{\gamma' - \gamma}. \tag{1,7}$$

Wegen $\varrho = n^3/f''$ wird damit aus (1, 6):

$$i = \frac{(\mathfrak{e}^0\,\mathfrak{n})^2}{|(\gamma' - \gamma)\,f''|} = \frac{(\alpha f' - \gamma)^2}{|(\gamma' - \gamma)\,f''|}. \tag{1,8}$$

Bisher haben wir aber nur die Intensität bestimmt, die von einem einzelnen, geeigneten Oberflächenpunkt in eine feste Richtung reflektiert wird. Im allgemeinen wird es jedoch schon in einem Elementarbereich mehrere diskrete Punkte $(x_0, z_0), \ldots (x_m, z_m)$ geben, die die gleiche Normalenrichtung haben, also in die gleiche Richtung reflektieren. Diese Reflexionsstrahlen sollen im Unendlichen, oder praktisch in einem Aufpunkt, dessen Abstand sehr groß ist gegen die Ausmaße der Oberfläche, interferieren. Zu diesem Zweck ist die einfallende bzw. reflektierte Strahlengesamtheit als Welle aufzufassen, und zwar als ebene einfallende und als reflektierte Zylinderwelle mit der „Amplitude pro Winkeleinheit" $A^* = \sqrt{i}$, die in der Folge als reduzierte Amplitude bezeichnet wird.

Für die optische Wegdifferenz $d^{(\mu)}$ bzw. die zugehörige Phasendifferenz des μ-ten gegen den nullten Reflexionsstrahl ergibt sich in bekannter Weise:

$$\left.\begin{aligned} d^{(\mu)} &= (\alpha' - \alpha)\,(x_\mu - x_0) + (\gamma' - \gamma)\,(z_\mu - z_0); \\ \delta^{(\mu)} &= k \cdot d^{(\mu)}; \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}. \end{aligned}\right\} \tag{1,9}$$

Man erhält demnach für die reduzierte Gesamtamplitude aller von einer ganzen Einzelfurche in die Richtung (α', γ') reflektierten Strahlen

$$A^* = \sum_0^m \sqrt{i_\mu}\; e^{i\,k\,d^{(\mu)}}. \tag{1,10}$$

Bei der Berechnung der Phasendifferenzen hat man noch darauf zu achten, ob der betrachtete Strahl vor der Interferenz eine Brennlinie passiert hat. In diesem Falle erleidet er nämlich nach Debye[1]) den Phasensprung $\pi/2$.

Die Oberfläche habe $N+1$ Furchen; da die Phasendifferenz der ν-ten gegen die 0-te Furche gleich $\nu\delta$, so ergibt sich für die reduzierte Gesamtamplitude:

$$|A^*| \sum_0^N e^{i\nu\delta} = |A^*| \frac{1-e^{iN\delta}}{1-e^{i\delta}} = |A^*| e^{i\frac{N-1}{2}\delta} \cdot \frac{\sin\frac{N\delta}{2}}{\sin\frac{\delta}{2}}$$

und somit für die Gesamtintensität pro Winkeleinheit

$$i = |A^*|^2 \frac{\sin^2\frac{N\delta}{2}}{\sin^2\frac{\delta}{2}}. \tag{1,11}$$

Bei den vorliegenden Experimenten, und auch bei der zum Vergleich heranzuziehenden Rayleighschen wellentheoretischen Methode kommt jeweils nur die gesamte in ein Hauptmaximum einschließlich der Nebenmaxima gestrahlte Intensität in Frage. Deshalb ist in (1, 11) noch über den Bereich $d\varphi'$ des p-ten Hauptmaximums zu integrieren, dessen Lage durch die Fraunhoferschen Bedingungen gegeben ist, nämlich

$\delta_p = k(\alpha' - \alpha) = p \cdot 2\pi$, d. h. $\alpha_p - \alpha = p \cdot \lambda$ (p = ganze Zahl). (1, 12)

Hiernach ist also (1, 11) über den zu $\Delta\alpha' = 2\pi/k$ gehörigen Winkelraum, d. h. genauer von $\alpha' = \alpha_p - \frac{\pi}{k}$ bis $\alpha' = \alpha_p + \frac{\pi}{k}$ zu integrieren, um die Gesamtintensität I_p zu erhalten. Setzt man vorübergehend $\alpha' = \cos\varphi'$, so ist $d\varphi' = (d\alpha')/\gamma'$ und man erhält

$$I_p = \frac{|A_p^*|^2}{\gamma_p} \int_{\alpha'-\frac{\pi}{k}}^{\alpha'+\frac{\pi}{k}} \frac{\sin^2\frac{N\delta}{2}}{\sin^2\frac{\delta}{2}} d\alpha'. \tag{1,13a}$$

γ_p konnte hierbei vor das Integral gezogen werden, da sich sein Wert in dem betrachteten Winkelraum nur unwesentlich ändert.

[1]) Vgl. Encyklopädie d. Math. Wiss. V, 24, S. 439 (Artikel v. Laue, Wellenoptik).

Mit der Abkürzung $N\delta = 2\Theta$ wird wegen $k\,\mathrm{d}\alpha' = \mathrm{d}\delta$ aus dem Integral bei großem N ohne wesentlichen Fehler

$$\frac{2N}{k}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\sin^2\Theta}{\Theta^2}\,\mathrm{d}\Theta.$$

Der Wert des letzten Integrals ist aber π, so daß sich schließlich ergibt:

$$I_p = \frac{2\pi}{k\cdot\gamma_p}|A_p^*|^2\cdot N = \frac{\lambda}{\gamma_p}|A_p^*|^2\cdot N. \tag{1,13}$$

Diese Formel gestattet es uns also, die Gesamtintensität, die durch Reflexion in das p-te Maximum hineingeht, unter Zuhilfenahme von (1, 10), (1, 9) und (1, 8), für eine beliebige einfach periodische Oberfläche von der Gestalt $z = f(x)$ zu berechnen.

§ 2. Allgemeiner zweidimensionaler Fall. Die Oberfläche sei, einem Kreuzgitter entsprechend, doppelt periodisch in x und y mit der in beiden Achsenrichtungen gleichen Periodenlänge (Gitterkonstanten) a, die wiederum als Maßstabeinheit dienen soll. Die Oberflächengleichung habe die Form

$$z = f(x, y) \quad \text{oder} \quad F(x, y, z) = f(x, y) - z = 0, \tag{1,14}$$

wobei $f(x, y)$ eine in x und y periodische Funktion sei. Die Einheitsvektoren des Einfalls- und Reflexionsstrahls seien:

$$\mathfrak{e}^0 = \alpha\cdot\mathfrak{i} + \beta\cdot\mathfrak{j} + \gamma\cdot\mathfrak{k}, \quad \mathfrak{r}^0 = \alpha'\cdot\mathfrak{i} + \beta'\cdot\mathfrak{j} + \gamma'\cdot k.$$

Für den Einheitsvektor der Normalen findet man:

$$\mathfrak{n}^0 = \frac{\operatorname{grad} F}{|\operatorname{grad} F|} = \frac{f_x'}{n}\mathfrak{i} + \frac{f_y'}{n}\mathfrak{j} - \frac{1}{n}\mathfrak{k}; \quad \text{mit} \quad n = (f_x'^2 + f_y'^2 + 1)^{1/2}, \tag{1,15}$$

wobei selbstverständlich die Ableitungen für den betrachteten Oberflächenpunkt $x = x_0$, $y = y_0$ zu nehmen sind.

Sei $\mathrm{d}o$ ein Element der Oberfläche und K die Gaußsche Krümmung an der betreffenden Stelle, so findet man nach kurzer Rechnung[1]), daß der räumliche Öffnungswinkel $\mathrm{d}\Omega$ der von $\mathrm{d}o$ reflektierten Strahlen

$$\mathrm{d}\Omega = 4K\,\mathrm{d}o\,(\mathfrak{e}^0\mathfrak{n}^0) \tag{1,6}$$

---

[1]) Zwischen $\mathfrak{e}^0$, $\mathfrak{r}^0$ und dem Normaleinheitsvektor $\mathfrak{n}^0$ besteht wieder die Reflexionsbeziehung (1, 4) und es folgt im zweidimensionalen Fall beim Fortschreiten um $\mathrm{d}s_1$ bzw. $\mathrm{d}s_2$ in den beiden Hauptschnitten mit den Krümmungsradien ϱ_1 und ϱ_2 und Tangentenrichtungen $\mathfrak{s}_{1,2}^0$ für die Änderungen der Normalenrichtungen

$$\mathrm{d}\,\mathfrak{n}_{1,2}^0 = \mathfrak{s}_{1,2}^0\frac{\mathrm{d}\,s_{1,2}}{\varrho_{1,2}}.$$

ist. Sei jetzt wieder der Querschnitt des Einfallsbündels $\Delta q = \Delta o\,(\mathfrak{e}^0\mathfrak{n}^0) = 1$, dann erhalten wir für die Reflexionsintensität i pro räumliche Winkeleinheit, da diese dem Öffnungswinkel umgekehrt proportional ist:

$$i = \frac{1}{|\Delta\Omega|} = \frac{1}{|4K|}. \tag{1,16}$$

Im Ausdruck für das Gaußsche Krümmungsmaß

$$K = (f''_x f''_y - f''^2_{xy})/n^4$$

kann die auch im zweidimensionalen Falle geltende Beziehung (1, 7) für n^2 eingeführt und aus (1, 16) mit (1, 15) gefunden werden:

$$i = \frac{(\mathfrak{e}^0\mathfrak{n})^2}{(\gamma' - \gamma)^2\,|f''_x f''_y - f''^2_{xy}|} = \frac{(\alpha f'_x + \beta f'_y - \gamma)^2}{(\gamma' - \gamma)^2\,|f''_x f''_y - f''^2_{xy}|}. \tag{1,17}$$

Für die resultierende Amplitude pro Elementarbereich gilt wie im eindimensionalen Falle (1, 10), wobei abgesehen von den Phasensprüngen, in (1, 9) das Glied $(\beta' - \beta)\,(y_\mu - y_0)$ hinzuzufügen ist. Für die Summation über die $M + 1$ Einheiten in der x-Richtung und die $N + 1$ Einheiten in der y-Richtung erhalten wir

$$i = |A^*|^2\,\frac{\sin^2\dfrac{M\,\delta^{(x)}}{2}}{\sin^2\dfrac{\delta^{(x)}}{2}} \cdot \frac{\sin^2\dfrac{N\,\delta^{(y)}}{2}}{\sin^2\dfrac{\delta^{(y)}}{2}} \tag{1,18}$$

Es ergibt sich jetzt für die Richtungsänderungen der Reflexionsstrahlen

$$\mathrm{d}\,\mathfrak{r}^0_{1,2} = -2\,\mathrm{d}\,\mathfrak{n}^0_{1,2}\,(\mathfrak{e}^0\mathfrak{n}^0) - 2\,\mathfrak{n}^0\,(\mathfrak{e}^0\,\mathrm{d}\,\mathfrak{n}^0_{1,2}),$$

was unter Verwendung des Obigen übergeht in

$$\mathrm{d}\,\mathfrak{r}^0_{1,2} = -2\,\frac{\mathrm{d}\,s_{1,2}}{\varrho_{1,2}}\,\{\mathfrak{s}^0_{1,2}\,(\mathfrak{e}^0\mathfrak{n}^0) - \mathfrak{n}^0\,(\mathfrak{e}^0\mathfrak{s}^0_{1,2})\}.$$

Der Öffnungswinkel $\mathrm{d}\Phi$ des Elementarkegels, den die benachbarten Reflexionsstrahlen bilden, berechnet sich nun auf folgende Weise:

$$\begin{aligned}\mathrm{d}\,\Omega\cdot\mathfrak{r}^0 &= [\mathrm{d}\,\mathfrak{r}^0_1, \mathrm{d}\,\mathfrak{r}^0_2]\\ &= 4\,\frac{\mathrm{d}\,s_1\,\mathrm{d}\,s_2}{\varrho_1\,\varrho_2}\,\{[\mathfrak{s}^0_1\,\mathfrak{s}^0_2]\,(\mathfrak{e}^0\mathfrak{n}^0)^2 - [\mathfrak{s}^0_1\,\mathfrak{n}^0]\,(\mathfrak{e}^0\mathfrak{n}^0)\,(\mathfrak{e}^0\,\mathfrak{s}^0_2)\\ &\qquad - [\mathfrak{n}^0\,\mathfrak{s}^0_2]\,(\mathfrak{e}^0\,\mathfrak{s}^0_1)\,(\mathfrak{e}^0\mathfrak{n}^0)\}.\end{aligned}$$

Da aber für Hauptschnitte $\mathfrak{s}^0_1 \perp \mathfrak{s}^0_2$, so ist $[\mathfrak{s}^0_1\,\mathfrak{s}^0_2] = \mathfrak{n}^0$, und es folgt mit $\mathrm{d}s_1\mathrm{d}s_2 = \mathrm{d}o$ und $1/\varrho_1\varrho_2 = K$

$$\mathrm{d}\,\Omega\cdot\mathfrak{r}^0 = 4\,K\,\mathrm{d}\,o\,\{\mathfrak{n}^0\,(\mathfrak{e}^0\mathfrak{n}^0)^2 + [\mathfrak{n}^0\,(\mathfrak{e}^0\mathfrak{n}^0),\ -\mathfrak{s}^0_1\,(\mathfrak{e}^0\mathfrak{s}^0_2) + \mathfrak{s}^0_2\,(\mathfrak{e}^0\mathfrak{s}^0_1)]\}.$$

Hier kann man das Vektorprodukt in folgender Form schreiben:

$$\begin{aligned}\big[\mathfrak{n}^0\,(\mathfrak{e}^0\mathfrak{n}^0),\ -[\mathfrak{e}^0[\mathfrak{s}^0_1\,\mathfrak{s}^0_2]]\big] &= [\mathfrak{n}^0\,(\mathfrak{e}^0\mathfrak{n}^0),\ -[\mathfrak{e}^0\,\mathfrak{n}^0]]\\ &= -[\mathfrak{n}^0[\mathfrak{e}^0\,\mathfrak{n}^0]]\,(\mathfrak{e}^0\mathfrak{n}^0) = -\,\mathfrak{e}^0\,(\mathfrak{e}^0\mathfrak{n}^0) + \mathfrak{n}^0\,(\mathfrak{e}^0\mathfrak{n}^0)^2.\end{aligned}$$

Setzt man diesen Ausdruck ein, dann wird

$$\begin{aligned}\mathrm{d}\,\Omega\cdot\mathfrak{r}^0 &= 4\,K\,\mathrm{d}\,o\,\{\mathfrak{n}^0\,(\mathfrak{e}^0\mathfrak{n}^0)^2 - \mathfrak{e}^0\,(\mathfrak{e}^0\mathfrak{n}^0) + \mathfrak{n}^0\,(\mathfrak{e}^0\mathfrak{n}^0)^2\}\\ &= -\,4\,K\,\mathrm{d}\,o\,(\mathfrak{e}^0\mathfrak{n}^0)\,\{\mathfrak{e}^0 - 2\,\mathfrak{n}^0\,(\mathfrak{e}^0\mathfrak{n}^0)\}\\ &= -\,4\,K\,\mathrm{d}\,o\,(\mathfrak{e}^0\mathfrak{n}^0)\,\mathfrak{r}^0.\end{aligned}$$

mit

$$\delta^{(x)} = \delta_p = k(\alpha_{pq} - \alpha) = p \cdot 2\pi; \quad \delta^{(y)} = \delta_q = k(\beta_{pq} - \beta) = q \cdot 2\pi. \quad (1,19)$$

Es ist nun wieder über die nächste Umgebung des vom Hauptmaximum eingenommenen Winkelraumes zu integrieren, um alle Nebenmaxima zu erfassen.

Da das Element des Winkelraumes bekanntlich durch $d\alpha' d\beta'/\gamma'$ gegeben ist, entstehen aus (1, 18) zwei Integrale von der Form (1, 13a), so daß, da γ_{pq} wegen seiner geringen Veränderlichkeit vor das Integral gezogen werden kann, sich als Endformel ergibt:

$$I_{pq} = \frac{4\pi^2}{k^2 \gamma_{pq}} |A^*_{pq}|^2 \cdot MN = \frac{\lambda^2}{\gamma_{pq}} |A^*_{pq}|^2 \cdot MN. \quad (1,20)$$

Auch diese allgemeine Formel gestattet es, unter Benutzung der Zwischenresultate (1, 9), (1, 10) und (1, 17) für eine beliebige, doppelt periodisch gewellte Oberfläche $z = f(x, y)$, die in beiden Achsenrichtungen die gleiche Furchenweite hat, die Gesamtintensität zu berechnen, die in das (pq)-te Maximum hineingeht.

§ 3. Eindimensionaler Spezialfall. Die beiden oben allgemein betrachteten Fälle sollen jetzt für die einfachsten periodischen Oberflächenformen durchgeführt werden, und zwar habe im eindimensionalen Falle die Oberflächengleichung die Gestalt

$$z = f(x) = \varepsilon \cdot \cos 2\pi x, \quad (1,21)$$

wobei wieder alle Längen im Maßstab a (Gitterkonstante) gemessen sind.

Das p-te Maximum werde nun in der Richtung α_p, γ_p und an den Stellen x_p, z_p reflektiert. Zur Berechnung von x_p dient folgende Beziehung, die durch Division der ersten und dritten Komponentengleichung aus (1, 4) entsteht:

$$f'(x) = -\frac{\alpha - \alpha'}{\gamma - \gamma'}. \quad (1,22)$$

Hieraus folgt für (1, 21) unter gleichzeitiger Verwendung der Fraunhoferschen Bedingung

$$\sin 2\pi x_p = \frac{p\lambda}{2\pi\varepsilon(\gamma_p - \gamma)}. \quad (1,23)$$

Offenbar haben nun auf unserer betrachteten Oberfläche die beiden Punkte

P_0	x_p	z_p
P_1	$\frac{1}{2} - x_p$	$-z_p$

die gleichen Normalenkomponenten, wobei $z_p = \varepsilon \cdot \cos 2\pi x_p$ ist.

Die beiden geometrisch-optischen Wegdifferenzen sind daher nach (1, 9) und (1, 12) $d^{(0)} = 0$ und $d^{(1)} = p\lambda\,(\frac{1}{2} - 2x_p) - (\gamma_p - \gamma)\,2z_p$, während die Absolutbeträge der Amplituden für beide Punkte wegen gleicher Oberflächenkrümmung übereinstimmen.

Bei der Berechnung der Phasendifferenzen ist noch zu beachten, daß die von P_1 reflektierte Strahlengesamtheit in ihrer Eigenschaft als Zylinderwelle eine Brennlinie zu passieren hat, wobei sie den Phasensprung $\pi/2$ erleidet. Man erhält somit für die Phasendifferenzen nach (1, 9) $\delta^{(0)} = 0$ und

$$\delta^{(1)} = k\,d^{(1)} = p\,\pi - 2k\,\{(\gamma_p - \gamma)\,z_p + p\,\lambda\,x_p\} + \frac{\pi}{2}.$$

Also wird nach (1, 10)

$$A_p^* = \sqrt{i_p}\,\{e^0 + e^{i\delta^{(1)}}\}$$

und

$$\left.\begin{aligned} |A_p^*|^2 &= i_p\,\{2 + 2\cos\delta^{(1)}\} = 2\,i_p\,\{1 + (-1)^p \sin\delta_p\} \\ \text{mit}\quad \delta_p &= 2k\,\{(\gamma_p - \gamma)\,\varepsilon\cdot\cos 2\pi x_p + p\,\lambda\cdot x_p\}. \end{aligned}\right\} \quad (1,24)$$

Danach ergibt sich mit (1, 8) und (1, 21) für die Gesamtintensität des in der Richtung $\alpha_p\gamma_p$ liegenden p-ten Maximums aus (1, 13):

$$I_p = \frac{1}{\gamma_p}(\gamma_p + 2\pi\,\varepsilon\cdot\sin 2\pi x_p\cdot\alpha_p)^2\,\frac{1 + (-1)^p\sin\delta_p}{\pi k\,\varepsilon\,|(\gamma_p - \gamma)\cos 2\pi x_p|}\cdot N, \quad (1,25)$$

wobei $\sin 2\pi x_p$ durch (1, 23) und δ_p durch (1, 24) gegeben sind.

§ 4. Zweidimensionaler Spezialfall. Im zweidimensionalen Falle habe die Oberfläche die einfache Gestalt

$$z = f(x, y) = \varepsilon\,(\cos 2\pi x + \cos 2\pi y). \quad (1,26)$$

Zur Berechnung der Koordinaten der Oberflächenpunkte, die in die Richtung des (pq)-ten Maximums reflektieren, kann man hier wie im eindimensionalen Falle aus (1, 4) die (1, 23) entsprechenden Beziehungen

$$\sin 2\pi x_{pq} = \frac{p\lambda}{2\pi\,\varepsilon\,(\gamma_{pq} - \gamma)}; \quad \sin 2\pi y_{pq} = \frac{q\lambda}{2\pi\,\varepsilon\,(\gamma_{pq} - \gamma)} \quad (1,27)$$

herleiten.

Man erkennt außerdem sofort, daß die Punkte

P_0	x_{pq}	y_{pq}	z_{pq}
P_1	x_{pq}	$\frac{1}{2} - y_{pq}$	z^*_{pq}
P_2	$\frac{1}{2} - x_{pq}$	y_{pq}	$-z^*_{pq}$
P_3	$\frac{1}{2} - x_{pq}$	$\frac{1}{2} - y_{pq}$	$-z_{pq}$

die gleichen Komponenten des Normalenvektors $\mathfrak{n} = n\cdot\mathfrak{n}^0$:

$$n_x = -2\pi\varepsilon\cdot\sin 2\pi x_{pq}; \quad n_y = -2\pi\varepsilon\cdot\sin 2\pi y_{pq}; \quad n_z = -1$$

haben, wobei

$z_{pq} = \varepsilon\,(\cos 2\pi x_{pq} + \cos 2\pi y_{pq})$ und $z^*_{pq} = \varepsilon\,(\cos 2\pi x_{pq} - \cos 2\pi y_{pq})$.

Die entsprechenden geometrisch-optischen Wegdifferenzen sind also nach der ergänzten Beziehung (1,9) $d^{(0)} = 0$ und

$$\begin{aligned} d^{(1)} &= p\lambda\,(\tfrac{1}{2} - 2\,x_{pq}) && + (\gamma_{pq} - \gamma)\,(z^*_{pq} - z_{pq}),\\ d^{(2)} &= && q\lambda\,(\tfrac{1}{2} - 2\,y_{pq}) - (\gamma_{pq} - \gamma)\,(z^*_{pq} + z_{pq}),\\ d^{(3)} &= p\lambda\,(\tfrac{1}{2} - 2\,x_{pq}) + q\lambda\,(\tfrac{1}{2} - 2\,y_{pq}) && - 2\,(\gamma_{pq} - \gamma)\,z_{pq}. \end{aligned}$$

Es besteht somit gleichzeitig die Beziehung $d^{(3)} = d^{(1)} + d^{(2)}$. Man muß jetzt noch berücksichtigen, daß die von P_1 und P_2 reflektierten Strahlengesamtheiten eine, die von P_3 kommende aber zwei Brennlinien zu passieren haben, und erhält schließlich für die Phasendifferenzen neben $\delta^{(0)} = 0$

$$\delta^{(1)} = p\pi - 2k\,\{(\gamma_{pq} - \gamma)\,\varepsilon \cdot \cos 2\pi\,x_{pq} + p\lambda\,x_{pq}\} + \frac{\pi}{2},$$

$$\delta^{(2)} = q\pi - 2k\,\{(\gamma_{pq} - \gamma)\,\varepsilon \cdot \cos 2\pi\,y_{pq} + q\lambda\,y_{pq}\} + \frac{\pi}{2}$$

und wiederum $\delta^{(3)} = \delta^{(1)} + \delta^{(2)}$, da auch der Phasensprung π für P_3 gleich der Summe der Phasensprünge für P_1 und P_2 ist.

Weil andererseits die Amplituden wieder für alle Punkte die gleichen sind, erhalten wir bei der Summation nach (1, 10)

$$A^*_{pq} = \sqrt{i_{pq}} \sum_0^3 e^{i\delta^{(u)}} = \sqrt{i_{pq}}\,\{e^0 + e^{i\delta^{(1)}} + e^{i\delta^{(2)}} + e^{i(\delta^{(1)} + \delta^{(2)})}\}$$

$$= \sqrt{i_{pq}}\,(1 + e^{i\delta^{(1)}})\,(1 + e^{i\delta^{(2)}})$$

und somit

$$|A^*_{pq}|^2 = 4\,i_{pq}[1 + (-1)^p \sin\delta^{(1)}_{pq}][1 + (-1)^q \sin\delta^{(2)}_{pq}] \qquad (1,28)$$

mit

$$\left.\begin{aligned} \delta^{(1)}_{pq} &= 2k\,\{(\gamma_{pq} - \gamma)\,\varepsilon \cdot \cos 2\pi\,x_{pq} + p\lambda\,x_{pq}\}\\ \text{und}\qquad \delta^{(2)}_{pq} &= 2k\,\{(\gamma_{pq} - \gamma)\,\varepsilon \cdot \cos 2\pi\,y_{pq} + q\lambda\,y_{pq}\}. \end{aligned}\right\} \qquad (1,29)$$

Unter Verwendung von (1, 28) und (1,17) mit (1, 26) ergibt sich schließlich aus (1, 20) für die Gesamtintensität, die in das (pq)-te Maximum hineingeht:

$$I_{pq} = \frac{1}{\gamma_{pq}}\,(\gamma_{pq} + 2\pi\,\varepsilon \cdot \sin 2\pi\,x_{pq} \cdot \alpha_{pq} + 2\pi\,\varepsilon \cdot \sin 2\pi\,y_{pq} \cdot \beta_{pq})^2$$

$$\frac{[1 + (-1)^p \sin\delta^{(1)}_{pq}]\,[1 + (-1)^q \sin\delta^{(2)}_{pq}]}{\pi^2 k^2 \varepsilon^2\,(\gamma_{pq} - \gamma)^2\,|\cos 2\pi\,x_{pq} \cos 2\pi\,y_{pq}|} \cdot MN, \qquad (1,30)$$

wo $\sin 2\pi x_{pq}$ bzw. $\sin 2\pi y_{pq}$ durch (1, 27) und $\delta^{(1)}_{pq}$ bzw. $\delta^{(2)}_{pq}$ durch (1, 29) gegeben sind.

II. Wellentheoretische Methode.

§ 5. Eindimensionaler Fall. Um die beiden oben betrachteten Fälle, die Reflexion an einer ein- bzw. zweidimensional periodisch gefurchten Oberfläche wellentheoretisch zu behandeln, knüpft man am besten an Rayleighs diesbezügliche Untersuchungen an[1]). Zwar hat Rayleigh nur den Fall der eindimensional sinusförmig gefurchten Oberfläche (Strichgitter), und auch diesen nur für senkrechten Einfall allgemein behandelt, doch kann man sein Verfahren ohne große Schwierigkeiten auch auf beliebigen Einfall, sowie auf entsprechend einfache zweidimensionale Fälle anwenden. Außerdem läßt sich durch einen Kunstgriff seine Methode noch derart verbessern, daß bei den zu betrachtenden Näherungen die vernachlässigten Restglieder wesentlich kleiner ausfallen.

Bei der eindimensional gefurchten Oberfläche kann man sich wiederum mit einer Reduktion auf die x—z-Ebene begnügen, wenn die Furchen selbst der y-Achse parallel sind.

Modifikation der Rayleighschen Ableitung. Man betrachtet mit Rayleigh die vollkommen reflektierende Oberfläche

$$z = \varepsilon \cdot \cos 2\pi x, \tag{2, 1}$$

wobei die Wellenlänge a der Furchung als Maßstabeinheit genommen sei, und eine aus beliebiger Richtung (α, γ) einfallende Welle

$$u_e = e^{ik(\alpha x + \gamma z)}. \tag{2, 2}$$

Dabei wird also die Amplitude $A_e = 1$ gesetzt und vom Zeitfaktor abgesehen.

Für die Reflexionswelle macht nun Rayleigh den Ansatz

$$u_r = \sum_{-\infty}^{+\infty}{}_n A_n e^{ik(\alpha_n x + \gamma_n z)}, \tag{2, 3}$$

wo die α_n für beliebige n aus den Fraunhoferschen Bedingungen $\alpha_n - \alpha = n\lambda$ zu entnehmen sind, während man die γ_n durch $\gamma_n = \sqrt{1 - \alpha_n^2}$ definiert.

Es ergibt sich somit für den Gesamtvorgang

$$u = u_e + u_r. \tag{2, 4}$$

Wegen vollkommener Reflexion ist jetzt auf der Oberfläche (2, 1) die Randbedingung

$$u = u_e + u_r = 0$$

---

[1]) The Theory of Sound, 2nd Ed., 1926, Vol. II, § 272a, S. 89; Proc. Roy. Soc. London (A) **79**, 399, 1907; Scientific Papers **5**, 388, 1912.

zu erfüllen. Während nun Rayleigh vor Erfüllung dieser Randbedingung (2, 4) mit exp. $-ik(\alpha x+\gamma z)$ multipliziert, wählen wir als Faktor exp. $-ik(\alpha x+\gamma_p z)$, wo γ_p einer der nach den Fraunhoferschen Bedingungen zulässigen γ_n-Werte ist.

Die Randbedingung liefert dann mit der Abkürzung $2\pi x = x^*$ und wegen $\alpha_n - \alpha = n\lambda$:

$$0 = e^{ik(\gamma-\gamma_p)\varepsilon\cdot\cos x^*} + \sum_{-\infty}^{+\infty n} A_n e^{ik(\gamma_n-\gamma_p)\varepsilon\cdot\cos x^* + inx^*} = F(x^*). \quad (2,5)$$

Man denkt sich nunmehr $F(x^*)=0$ in eine Fourierreihe $\sum_{-\infty}^{+\infty}{}_\tau c_\tau e^{i\tau x^*}=0$ entwickelt und erhält dann nach Integration von $F(x^*)\cdot exp - ipx^*$ über dx^* von 0 bis 2π den Koeffizienten $C_p=0$, für den sich, wenn man A_p aus der Summe herausnimmt, in Besselschen Funktionen ergibt:

$$0 = (-i)^p J_p[k\varepsilon(\gamma_p-\gamma)] + A_p + \sum_{\substack{-\infty \\ n\neq p}}^{+\infty n} A_n i^{n-p} J_{n-p}[k\varepsilon(\gamma_n-\gamma_p)]. \quad (2,6)$$

Bei Rayleigh entsteht dagegen nach seinem oben angegebenen Vorgehen

$$0 = (-i)^p J_p(2k\varepsilon\gamma) + A_p J_0[k\varepsilon(\gamma+\gamma_p)] + \sum_{\substack{-\infty \\ n\neq p}}^{+\infty n} A_n i^{n-p} J_{n-p}[k\varepsilon(\gamma+\gamma_n)]. \quad (2,7)$$

Das in (2, 6) erzielte Resultat ist nun in zwei Punkten diesem Rayleighschen Ausdruck überlegen, und zwar vor allem, weil das Glied mit A_p keinen Faktor enthält, was eine bequeme und sogleich anzugebende Reihenentwicklung gestattet, und zweitens, weil für $(-\gamma_p)<\gamma$ die entsprechenden Argumente der Besselschen Funktionen in (2, 6) kleiner sind als in (2, 7), wodurch bei Näherungen kleinere Restglieder erzielt werden.

Näherungen im eindimensionalen Falle. Mit der Abkürzung

$$k\varepsilon(\gamma_\nu-\gamma) = s_\nu \quad (2,8)$$

erhalten wir nunmehr durch Iteration aus (2, 6)

$$A_p = -(-i)^p\Big\{J_p(s_p) - \sum_{\substack{-\infty \\ n\neq p}}^{+\infty n} J_n(s_n) J_{n-p}(s_n-s_p) + \sum_{\substack{-\infty \\ m\neq n}}^{+\infty m} \sum_{\substack{-\infty \\ n\neq p}}^{+\infty n} J_m(s_m) J_{m-n}(s_m-s_n) J_{n-p}(s_n-s_p) - \cdots\Big|; \quad (2,9)$$

d. h. einen Ausdruck von der Form

$$A_p = -(-i)^p \left\{ J_p(s_p) + S_1 + S_2 + \cdots \right\},$$

in dem das erste Glied

$$A_p = -(-i)^p J_p(s_p) \tag{2,10}$$

als nullte Näherung bezeichnet werden kann und $S_1, S_2, \ldots$ die sich bei weiteren Näherungen ergebenden Zusatzglieder darstellen.

Setzen wir nun

$$s_{p\pm1} - s_p = k\varepsilon(\gamma_{p\pm1} - \gamma_p) = \pm\Delta$$

oder

$$\Delta \sim \tfrac{1}{2} k\varepsilon(\gamma_{p+1} - \gamma_{p-1}), \tag{2,11}$$

dann wird offenbar

$$\begin{aligned} S_1 &= -J_{p+1}(s_p + \Delta) J_1(\Delta) - J_{p-1}(s_p - \Delta) J_{-1}(-\Delta) + \cdots \\ &= -J_1(\Delta)\left[J_{p+1}(s_p + \Delta) + J_{p-1}(s_p - \Delta)\right] + \cdots \end{aligned} \tag{2,12}$$

Um über die Größe von Δ Näheres aussagen zu können, wollen wir p groß annehmen und $\gamma_{p+1} - \gamma_{p-1} = 2\Delta\gamma_p$ setzen; da

$$\gamma_p = [1 - (\alpha + p\lambda)^2]^{1/2} \quad \text{und somit} \quad \frac{d\gamma_p}{dp} \sim \Delta\gamma_p = -\frac{\alpha_p}{\gamma_p}\cdot\lambda$$

ist, erhält man näherungsweise:

$$\Delta \sim -2\pi\varepsilon\frac{\alpha_p}{\gamma_p}. \tag{2,13}$$

Fordern wir jetzt, daß $|\Delta| \ll 1$ sei, dann ist diese Bedingung bestimmt erfüllt, wenn

$$\varepsilon < \frac{1}{2\pi} \quad \text{und} \quad \alpha_p \ll 1. \tag{2,14}$$

Wir wollen nunmehr diese beiden Voraussetzungen machen und brauchen dann in (2, 12) nur solche Glieder zu berücksichtigen, die in Δ linear sind, d. h. es genügen die niedergeschriebenen. Es wird demnach

$$S_1 = -\frac{\Delta}{2}\left[J_{p+1}(s_p) + J_{p-1}(s_p)\right] = -\frac{\Delta}{2}\cdot\frac{2p}{s_p}J_p(s_p)$$

und wir erhalten für die erste Näherung

$$A_p = -(-i)^p J_p(s_p)\left\{1 - \frac{p}{s_p}\cdot\Delta\right\}; \quad \frac{p}{s_p}\cdot\Delta \ll 1. \tag{2,15}$$

Nachweis der Konvergenz. Die obigen Näherungen wurden unter der Voraussetzung erhalten, daß die sich für A_p in (2, 9) ergebende unendliche Reihe sehr schnell konvergiert. Diese Konvergenz soll jetzt dadurch nachgewiesen werden, daß wir das rasche Verschwinden der in den einzelnen Gliedern auftretenden Besselschen Funktionen für große Nummern zeigen.

Für große ν hat man aber

$$\gamma_\nu = [1 - (\alpha + \nu\lambda)^2]^{1/2} \to i\nu\lambda$$

und somit

$$s_\nu \to ik\varepsilon\nu\lambda = i \cdot 2\pi\varepsilon\nu.$$

Wir haben nun schon in (2, 14) vorausgesetzt, daß $\varepsilon < \frac{1}{2\pi}$, woraus folgt, daß für große Nummern immer $\nu > |s_\nu|$. In diesem Falle können wir aber die von Debye angegebene Näherungsformel für Besselsche Funktionen[1]) verwenden, nach der

$$J_\nu(s_\nu) \to \frac{1}{\pi} e^{-s_\nu(\tau \cdot \mathfrak{Cof}\tau - \mathfrak{Sin}\tau)} \frac{\sqrt{\pi}}{\left(\frac{s_\nu}{2}\mathfrak{Sin}\tau\right)^{1/2}},$$

wobei

$$\mathfrak{Cof}\tau = \frac{\nu}{s_\nu} \quad \text{und daher} \quad \mathfrak{Sin}\tau \sim \frac{\nu}{s_\nu}; \quad e^{-\tau} \sim \frac{s_\nu}{2\nu},$$

so daß

$$J_\nu(s_\nu) \to \frac{e^{-s_\nu\left(\tau \cdot \frac{\nu}{s_\nu} - \frac{\nu}{s_\nu}\right)}}{\left(\pi \cdot \frac{s_\nu}{2} \cdot \frac{\nu}{s_\nu}\right)^{1/2}}$$

$$\to \left(\frac{s_\nu}{2\nu}\right)^\nu e^\nu \frac{1}{\left(\frac{\pi}{2}\nu\right)^{1/2}} = \frac{(i \cdot \pi\varepsilon \cdot e)^\nu}{\left(\frac{\pi}{2}\nu\right)^{1/2}}. \qquad (2, 16)$$

Die Besselfunktion J_ν verschwindet also für große ν sehr rasch, wenn $\varepsilon < 1/2\pi$, da dann ja erst recht $\varepsilon < 1/e\pi$ ist. Damit ist aber gezeigt, daß unter dieser Voraussetzung die Reihe (2, 9) gut konvergiert, so daß die obigen Näherungen durchaus zulässig sind.

§ 6. Zweidimensionaler Fall. Ableitung der allgemeinen Formel. Im zweidimensionalen Falle betrachten wir die entsprechend einfache, doppelt periodisch gefurchte Oberfläche

$$z = \varepsilon(\cos 2\pi x + \cos 2\pi y) \qquad (2, 17)$$

und die in beliebiger Richtung einfallende ebene Welle (Richtungskosinus α, β, γ)

$$u_e = e^{ik(\alpha x + \beta y + \gamma z)}.$$

Für die reflektierte Welle haben wir dann den analogen Ansatz

$$u_r = \sum_{-\infty}^{+\infty}{}_m \sum_{-\infty}^{+\infty}{}_n A_{mn} e^{ik(\alpha_{mn} x + \beta_{mn} y + \gamma_{mn} z)},$$

[1]) Jahnke-Emde, Funktionentafeln, 1909. S. 103.

wobei die Richtungskosinus der Intensitätsmaxima bestimmt sind durch die Fraunhoferschen Bedingungen

$$\alpha_{mn} - \alpha = m\lambda; \quad \beta_{mn} - \beta = n\lambda; \quad \alpha_{mn}^2 + \beta_{mn}^2 + \gamma_{mn}^2 = 1.$$

Für den Gesamtvorgang ist zu setzen:

$$u = u_e + u_r,$$

und wenn man hier mit $exp - ik(\alpha x + \beta y + \gamma_{qp} z)$ multipliziert und der Kürze halber

$$2\pi x = x^*; \quad 2\pi y = y^*$$

setzt, folgt unter Verwendung der Fraunhoferschen Bedingungen aus der Randbedingung $u = u_e + u_r = 0$ nach (2, 17) für Oberflächenpunkte

$$O = e^{ik(\gamma - \gamma_{pq})\varepsilon(\cos x^* + \cos y^*)} + \sum_{-\infty}^{+\infty}{}^{m} \sum_{-\infty}^{+\infty}{}^{n} A_{mn} e^{ik(\gamma_{mn} - \gamma_{pq})\varepsilon(\cos x^* + \cos y^*) + i(mx^* + ny^*)} = F(x^*, y^*).$$

Entwickeln wir nun wieder $F(x^*, y^*)$ in eine (hier doppelte) Fourierreihe, dann sind deren sämtliche Koeffizienten C_{pq} gleich Null zu setzen, weil die ganze Reihe identisch verschwindet. Wir multiplizieren dabei mit $\exp. -(ipx^* + iqy^*)$ und integrieren hinsichtlich x^* und y^* von 0 bis 2π. Setzt man noch abkürzend

$$s_{\mu\nu} = k\varepsilon(\gamma_{\mu\nu} - \gamma), \tag{2, 18}$$

so ergibt sich unter Einführung der Besselfunktionen, wenn aus der Doppelsumme noch das Glied für $m = p$ und $n = q$ herausgenommen wird:

$$O = (-i)^{p+q} J_p(s_{pq}) J_q(s_{pq}) + A_{pq} + \sum_{\substack{-\infty \\ m \neq p}}^{+\infty}{}^{m} \sum_{\substack{-\infty \\ n \neq q}}^{+\infty}{}^{n} A_{mn} i^{(m+n)-(p+q)} J_{m-p}(s_{mn} - s_{pq}) J_{n-q}(s_{mn} - s_{pq}). \tag{2, 19}$$

Näherungen im zweidimensionalen Falle. Aus (2, 19) folgt durch Iteration

$$A_{pq} = -(-i)^{p+q} \Big\{ J_p(s_{pq}) J_q(s_{pq}) - \sum_{\substack{-\infty \\ m \neq p}}^{+\infty}{}^{m} \sum_{\substack{-\infty \\ n \neq q}}^{+\infty}{}^{n} J_m(s_{mn}) J_n(s_{mn}) J_{m-p}(s_{mn} - s_{pq}) J_{n-q}(s_{mn} - s_{pq}) + \cdots \Big\}, \tag{2, 20}$$

wo wie früher das erste Glied

$$A_{pq} = -(-i)^{p+q} J_p(s_{pq}) J_q(s_{pq}) \tag{2, 21}$$

als nullte Näherung bezeichnet werden kann.

Setzen wir nun

$$s_{p\pm1,q} - s_{pq} = \pm \Delta_1; \quad s_{p,q\pm1} - s_{pq} = \pm \Delta_2 \tag{2, 22}$$

und

$$\Delta_1 \sim \tfrac{1}{2} k\varepsilon(\gamma_{p+1,q} - \gamma_{p-1,q}); \quad \Delta_2 \sim \tfrac{1}{2} k\varepsilon(\gamma_{p,q+1} - \gamma_{p,q-1}), \tag{2, 23}$$

dann erhalten wir für das bei der nullten Näherung vernachlässigte Restglied

$$S_1 = -J_{p+1}(s_{pq}+\Delta_1)J_q(s_{pq}+\Delta_1)J_1(\Delta_1)J_0(\Delta_1) - \cdots$$
$$-J_p(s_{pq}-\Delta_2)J_{q-1}(s_{pq}-\Delta_2)J_0(-\Delta_2)J_1(-\Delta_2) - \cdots.$$

Berücksichtigt man jetzt, der im eindimensionalen Falle durchgeführten Abschätzung zufolge, nur die in Δ_1 und Δ_2 linearen Glieder, d. h. macht man die Voraussetzungen

$$\varepsilon < \frac{1}{2\pi}, \quad \alpha_{pq} \ll 1, \quad \beta_{pq} \ll 1, \tag{2,24}$$

so ergibt sich schließlich mit dem überall gleichen Argument s_{pq}

$$S_1 = -\frac{\Delta_1}{2}(J_{p+1}J_q + J_{p-1}J_q) - \frac{\Delta_2}{2}(J_pJ_{q+1} - J_pJ_{q-1})$$
$$= -\frac{\Delta_1}{2}\frac{2p}{s_{pq}}J_pJ_q - \frac{\Delta_2}{2}\frac{2q}{s_{pq}}J_pJ_q,$$

und es folgt für die erste Näherung

$$\left.\begin{aligned} A_{pq} &= -(-i)^{p+q}J_p(s_{pq})J_q(s_{pq})\left\{1 - \frac{p}{s_{pq}}\cdot\Delta_1 - \frac{q}{s_{pq}}\cdot\Delta_2\right\}; \\ &\frac{p}{s_{pq}}\cdot\Delta_1 \ll 1 \quad \text{und} \quad \frac{q}{s_{pq}}\cdot\Delta_2 \ll 1. \end{aligned}\right\} \tag{2,25}$$

Berechnung der Intensitäten. Um nun die Gesamtenergie, die in ein Maximum hineingeht, zu erhalten, hat man die obigen Intensitäten A_p^2 bzw. A_{pq}^2 mit dem Querschnitt des betreffenden Reflexionsstrahls zu multiplizieren. Dieser Querschnitt ist aber für ein Gitter von der Breite Na bzw. MNa^2 gleich $Na\gamma_p$ bzw. $MNa^2\gamma_{pq}$. Es wird also wegen $a = 1$

$$I_p = |A_p|^2\gamma_p \cdot N \quad \text{bzw.} \quad I_{pq} = |A_{pq}|^2\gamma_{pq}\cdot MN.$$

Bei Einsetzung der ersten Näherungen für die Amplituden und Fortlassen der Glieder in Δ^2 bzw. Δ_1^2 und Δ_2^2 ergibt sich schließlich mit (2, 15) und (2, 25)

$$I_p = \gamma_p\left(1 - 2\frac{p}{s_p}\Delta\right)J_p^2(s_p)\cdot N \tag{2,26}$$

und

$$I_{pq} = \gamma_{pq}\left(1 - 2\frac{p}{s_{pq}}\Delta_1 - 2\frac{q}{s_{pq}}\Delta_2\right)J_p^2(s_{pq})J_q^2(s_{pq})\cdot MN. \tag{2,27}$$

III. Vergleich beider Methoden.

Beim Vergleich beider Methoden ist zu beachten, daß die wellentheoretische Methode von Kapitel II nur durchführbar ist für sinusförmig gewellte Oberflächen. Für andere Oberflächenformen würde sie unübersehbar

kompliziert werden. Daneben müssen wir uns, um die Näherungsbetrachtungen von Kapitel II benutzen zu können, beschränken auf den Fall

$$\varepsilon < \frac{1}{2\pi} \quad \text{und} \quad \alpha_p \ll 1 \tag{A}$$

bzw. zweidimensional

$$\alpha_{pq} \ll 1, \quad \beta_{pq} \ll 1$$

vgl. (2, 14) und (2, 24).

Andererseits ist nach der geometrisch-optischen Methode von Kapitel I die Lage der zu dem einzelnen Maximum gehörigen Reflexionspunkte nach (1, 23) durch $\sin 2\pi x_p = p/s_p$ bzw. nach (1, 27) durch $\sin 2\pi x_{pq} = p/s_{pq}$ und $\sin 2\pi y_{pq} = q/s_{pq}$ gegeben. Diese Methode liefert daher nur Maxima, sofern

$$s_p > p \tag{B}$$

bzw. zweidimensional

$$s_{pq} > p \quad \text{und} \quad s_{pq} > q.$$

Da aber s_p und s_{pq} den Betrag $2k\varepsilon$ nicht überschreiten können, so gibt es geometrisch-optisch nur endlich viele Maxima. Selbstverständlich kann man eine Übereinstimmung der beiden Methoden nur erwarten, solange man hinreichend weit von dieser Grenze entfernt ist.

Wegen des Auftretens der Besselschen Funktionen in dem Ausdruck für die Intensitäten nach Kapitel II ist es außerdem zweckmäßig, die Fälle „großes Argument" ($s_{p,pq} \gg 1$) und „mittleres Argument" ($s_{p,pq} > 1$) zu trennen.

§ 7. Große Argumente. a) Eindimensionaler Fall. Allgemeiner Vergleich. Da in dem Ausdruck (2, 26) für I_p die Besselfunktion $J_p(s_p)$ vorkommt, müssen wir für diese Näherungswerte suchen. Nun kann man aber nach Debye für den Fall, daß $s_p \gg 1$ und $s_p > p$ ist, für Besselfunktionen folgende Näherung setzen[1]):

$$J_p(s_p) = \frac{\cos\left\{s_p(\sin\tau - \tau\cdot\cos\tau) - \frac{\pi}{4}\right\}}{\left(\frac{\pi}{2}s_p\sin\tau\right)^{1/2}}; \quad \cos\tau = \frac{p}{s_p}, \tag{3,1}$$

wobei man von der allgemeinen Debyeschen Reihenentwicklung nur das erste Glied berücksichtigt.

Für die Intensität folgt hieraus und aus (2, 26) nach leichter Umrechnung

$$I_p = \gamma_p\left(1 - 2\frac{p}{s_p}\Delta\right)\frac{1 + \sin\left\{2s_p\left(\sin\tau - \tau\cdot\frac{p}{s_p}\right)\right\}}{\pi s_p \sin\tau}\cdot MN. \tag{3,3}$$

[1]) Jahnke-Emde, Funktionentafeln, 1909. S. 102.

In diesen Ausdruck kann man aber leicht auch den in (1, 25) erhaltenen geometrisch-optischen überführen, wenn man dort die in Kapitel II benutzten Abkürzungen einführt.

Setzt man zunächst, wie in § 5, $k\varepsilon(\gamma_p - \gamma) = s_p$, dann wird aus (1, 25) unter gleichzeitiger leichter Umformung des Faktors

$$I_p = \gamma_p \left(1 + 2\pi\varepsilon \cdot \sin 2\pi x_p \frac{\alpha_p}{\gamma_p}\right)^2 \frac{1 + (-1)^p \sin\left\{2s_p\left[\cos 2\pi x_p + \frac{p}{s_p} 2\pi x_p\right]\right\}}{\pi s_p \cos 2\pi x_p} \cdot N. \qquad (3,4)$$

Mit der Abkürzung $2\pi x_p = x_p^*$, mit der in (2, 13) erhaltenen Abschätzung $\Delta \sim -2\pi\varepsilon\frac{\alpha_p}{\gamma_p}$, bei Vernachlässigung des in Δ quadratischen Gliedes und wegen $\cos\tau = \sin x_p^* = \frac{p}{s_p}$, d. h. also auch $\sin\tau = \cos x_p^*$ und $\tau = \frac{\pi}{2} - x_p^*$, geht (3, 4) in (3, 3) über.

Die Übereinstimmung der von beiden Methoden gelieferten Ergebnisse ist also innerhalb der hier gewählten Näherungen vollständig.

Grenze der wellentheoretischen Intensitäten. Da man geometrisch-optisch keine reellen Intensitätsmaxima mehr erhält, wenn $p > s_p$ wird, liegt die Frage nahe, wie sich in diesem Falle die Ergebnisse der wellentheoretischen Methode verhalten.

Ist nun $p > s_p$, dann kann man für $J_p(s_p)$ die in der Konvergenzbetrachtung von § 2 verwendete Debyesche Näherung (2, 16) setzen.

Wenn daher

$$p > \frac{e}{2} s_p \qquad (3,5)$$

ist, wird $J_p(s_p)$ sehr rasch verschwinden, zumal für diesen Grenzfall außerdem nur große p in Frage kommen. Diese Grenze für die wellentheoretischen Intensitätsmaxima ist demnach nahezu die gleiche wie bei der geometrisch-optischen Betrachtungsweise, doch gehen die wellentheoretischen Werte noch etwas über die geometrisch-optische Grenze $p = s_p$ hinaus.

Zahlenbeispiel. Es soll noch an einem Beispiel gezeigt werden, wie sich die Ergebnisse beider Methoden zahlenmäßig zueinander verhalten. Wir betrachten dabei die Oberfläche

$$z = 0{,}15 \cdot \cos 2\pi x$$

und eine senkrecht einfallende ebene Welle von der Wellenlänge $\lambda = 0{,}10$. In diesem Falle erhält man für die Intensitätsmaxima (abgesehen vom Faktor N):

p	s_p	Intensitäten	
		geometrisch-optische	wellentheoretische
0	18,85	0,0169	0,0167
1	18,80	0,0171	0,0175
2	18,66	0,0134	0,0140
3	18,42	0,0248	0,0252
4	18,07	0,0075	0,0072
5	17,59	0,0414	0,0404
6	16,96	0,00005	0,00008
7	16,15	0,0489	0,0453
8	15,08	0,0436	0,0380
9	13,53	0,0039	0,0025
10	9,42	—	

Hierbei ist noch zu beachten, daß beide Methoden beim Fortschreiten gegen die Grenze der Maxima ungenauer werden.

b) Zweidimensionaler Fall. Setzen wir im zweidimensionalen Fall, wie oben erwähnt, voraus, daß $s_{pq} \gg 1$ und $s_{pq} > p$ bzw. $s_{pq} > q$, dann ist die analoge Übereinstimmung der Intensitätswerte beider Methoden für ihre Hauptbestandteile, d. h. für das Produkt $J_p^2(s_{pq})\, J_q^2(s_{pq})$ und dem entsprechenden Teil des geometrisch-optischen Ausdrucks, ohne weiteres ersichtlich, da es sich hierbei lediglich um das Produkt zweier Ausdrücke handelt, für die wir einzeln im eindimensionalen Falle die Identität bereits nachgewiesen haben.

Aber auch die beiden Faktoren lassen sich ähnlich wie im eindimensionalen Falle ineinander überführen. So wird aus dem in (1, 30) auftretenden Faktor, wenn wir darin die Abkürzungen $2\pi x_{pq} = x^*_{pq}$ und $2\pi y_{pq} = y^*_{pq}$ einführen und außerdem von den Abschätzungen

$$\Delta_1 \sim -2\pi\varepsilon\frac{\alpha_{pq}}{\gamma_{pq}} \quad \text{und} \quad \Delta_2 \sim -2\pi\varepsilon\frac{\beta_{pq}}{\gamma_{pq}}$$

Gebrauch machen:

$$\gamma_{pq}(1 - \sin x^*_{pq}\,\Delta_1 - \sin y^*_{pq}\,\Delta_2)^2. \tag{3, 6}$$

Benutzen wir jetzt noch die Beziehungen

$$\sin x^*_{pq} = \frac{p}{s_{pq}} \quad \text{und} \quad \sin y^*_{pq} = \frac{q}{s_{pq}},$$

dann geht (3, 6) bei Vernachlässigung der Glieder in $\Delta^3_{1,2}$ vollkommen in den wellentheoretischen Faktor von (2, 27) über.

Damit ist gezeigt, daß auch im zweidimensionalen Falle die Übereinstimmung der beiden Methoden innerhalb der gewählten Näherungen eine vollkommene ist.

§ 8. Mittlere Argumente. a) Eindimensionaler Fall. Grenze der Übereinstimmung. Wir haben soeben gefunden, daß die beiden Methoden vollkommen übereinstimmen, wenn man für den Näherungswert von $J_p(s_p)$ in der von Debye angegebenen Reihe nur das erste Glied berücksichtigt. Ist nun s_p nicht sehr groß, sondern nur groß gegen 1 (praktisch etwa zwischen 5 und 10), so müßte man noch das nächste Reihenglied berücksichtigen, womit natürlich die Übereinstimmung mit dem geometrisch-optischen Resultat aufhört. Es interessiert daher die Frage, wieweit man mit s_p heruntergehen kann, ohne höhere Näherungen für $J_p(s_p)$ zu benötigen, und wie weit in diesem Fall die gute Übereinstimmung geht.

Wie bereits in § 7 erwähnt, ist nach Debye

$$\left.\begin{aligned} J_p(s_p) &= R_1 + R_2 + \cdots \\ \text{mit} \quad R_1 &= \frac{1}{\pi}\frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)}{\left(\frac{s_p}{2}\sin\tau\right)^{1/2}}\cos\left\{s_p(\sin\tau - \tau\cdot\cos\tau) - \frac{\pi}{4}\right\} \\ \text{und} \quad R_2 &= \frac{1}{\pi}\left(\frac{1}{8} + \frac{5}{24}\operatorname{ctg}^2\tau\right)\frac{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)}{\left(\frac{s_p}{2}\sin\tau\right)^{3/2}}\cos\left\{s_p(\sin\tau - \tau\cdot\cos\tau) - \frac{3\pi}{4}\right\}, \end{aligned}\right\} \quad (3,7)$$

wobei $\cos\tau = p/s_p$ ist. Setzen wir hierin

$$\left\{s_p(\sin\tau - \tau\cdot\cos\tau) - \frac{\pi}{4}\right\} = \vartheta \quad \text{und} \quad \left(\frac{1}{8} + \frac{5}{24}\operatorname{ctg}^2\tau\right) = C, \quad (3,8)$$

dann wird wegen $\Gamma(\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi}$ und $\Gamma(\frac{3}{2}) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}$ aus (3, 7):

$$R_1 = \frac{\cos\vartheta}{\left(\pi\frac{s_p}{2}\sin\tau\right)^{1/2}}; \qquad R_2 = \frac{\frac{\pi}{2}C\sin\vartheta}{\left(\pi\frac{s_p}{2}\sin\tau\right)^{3/2}}$$

und wir erhalten schließlich in zweiter Näherung

$$J_p(s_p) = \frac{\cos\vartheta + \frac{C}{s_p\sin\tau}\sin\vartheta}{\left(\pi\frac{s_p}{2}\sin\tau\right)^{1/2}}. \quad (3,9)$$

Sieht man jetzt von den Fällen ab, in denen $\cos\vartheta = 0$, also in erster Näherung auch $J_p(s_p) \sim 0$ ist, dann wird man den von dem zweiten Reihenglied stammenden Teil des Zählers vernachlässigen können, wenn

$$s_p > \frac{C}{\sin\tau}. \tag{3,10}$$

Nehmen wir etwa an, daß

$$p \leqq \frac{s_p}{2}, \tag{3,11}$$

d. h. $\cos\tau = p/s_p \leqq \frac{1}{2}$, dann wird nach (3, 8) $C \leqq 0{,}20$. Es muß also nach (3, 10) sein

$$s_p > 0{,}23. \tag{3,12}$$

Daraus folgt, daß sich für Werte von s_p, die der Bedingung (3, 12) genügen, für alle Maximanummern unter $s_p/2$ gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen beider Methoden zeigen wird.

Zahlenbeispiele. Um die obigen Folgerungen an Beispielen überblicken zu können, seien jetzt für senkrechten Einfall zwei praktische Fälle betrachtet.

Es sei zuerst

$$\lambda = 0{,}20 \quad \text{und} \quad \varepsilon = 0{,}10,$$

woraus sich für die Intensitäten (abgesehen von dem Faktor N) ergibt:

p	s_p	Intensitäten	
		geometrisch-optische	wellentheoretische
0	6,28	0,051	0,048
1	6,22	0,050	0,052
2	6,02	0,071	0,067
3	5,65	0,053	0,058
4	5,03	0,307	0,277
5	3,14	—	

Setzen wir dagegen

$$\lambda = 0{,}20 \quad \text{und} \quad \varepsilon = 0{,}05,$$

so erhalten wir

p	s_p	Intensitäten	
		geometrisch-optische	wellentheoretische
0	3,14	0,101	0,092
1	3,11	0,080	0,088
2	3,01	0,282	0,257
3	2,83	—	

Da man aber in diesen beiden Fällen $s_p > 0{,}23$ ansehen kann, müßte sich nach dem oben Gesagten bis zur Grenze $p \sim s_p/2$ eine gute Übereinstimmung zeigen, wie sie ja auch aus den Zahlenwerten ersichtlich ist.

b) Zweidimensionaler Fall. Im zweidimensionalen Fall kann sich selbstverständlich nichts anderes ergeben, da es sich hierbei nur um das Produkt zweier soeben betrachteter Besselfunktionen handelt. Es folgt daher, daß bei den Voraussetzungen

$$p \leqq \frac{s_{pq}}{2} \quad \text{und} \quad q \leqq \frac{s_{pq}}{2}$$

s_{pq} die Bedingung

$$s_{pq} > 0{,}23$$

erfüllen muß, wenn das erste Glied der Debyeschen Reihenentwicklung der Besselfunktionen ausschlaggebend und eine gute Übereinstimmung mit dem geometrisch-optischen Resultat erzielt werden soll.

Allgemein kann man also für mittlere Argumente sagen, daß auch hier die Übereinstimmung der Ergebnisse beider Methoden eine gute ist, solange die angegebenen Bedingungen eingehalten werden.

Ich möchte es nicht versäumen, Herrn Prof. Dr. W. Lenz, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung ich die vorliegende Arbeit anfertigte, für die Unterstützung, die er mir bei der Ausführung der Arbeit zuteil werden ließ, meinen besten Dank auszusprechen.

Die Eigenschaften reeller Gase auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung.

III. Die spezifischen Wärmen c_v bzw. c_p und die Spannungs- bzw. Ausdehnungskoeffizienten β bzw. α des Heliums.

Von **Witold Jacyna** (Jacyno) in Leningrad.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Oktober 1934.)

Es werden, nachdem die Anwendbarkeit der vereinfachten Zustandsgleichung

$$vp = R\psi - ap\,\{10\,\psi_0 - t\,(1 - 11\,e^{\eta})\},$$

$$a = -\,0{,}0_5 1085,\quad \eta = -\,0{,}0_3 685\,\sqrt[4]{p}\,\psi,\quad R = 211{,}82,\quad \psi_0 = 273{,}22,$$

zum Zweck der Berechnung der kalorischen Größen gesichert wurde; 1. mit Hilfe der von Scheel und Heuse bei Helium gemessenen c_p-Daten die in den c_v- bzw. c_p-Ausdrücken eintretenden willkürlichen Integrationskonstanten und Funktion $c\,(t)$ zu

$$c\,(t) = 1{,}2510 + 0{,}1194\left(2 - 5\,\frac{t}{\psi}\right)\left(\frac{\psi}{100}\right)^{-4}$$

bestimmt; 2. der gemäß der erhaltenen c_p- bzw. c_v-Formeln

$$c_p = c\,(t) - 0{,}0_6 112\,p\,e^{\eta}\left(\frac{t}{\psi}\,\eta + \varrho\,\Pi_4\right)$$

bzw.

$$c_v = c_p - A\,R + 0{,}0_5 508\,p\,(1 - 11\,\varkappa),$$

$$\varrho = 2 - 5\,\frac{t}{\psi},\quad \Pi_4 = 4!\left(\frac{1}{4!} - \frac{1}{3!\,\eta} + \frac{1}{2!\,\eta^2} - \frac{1}{1!\,\eta^3} + \frac{1}{\eta^4}\right),\quad \varkappa = \left(1 + \frac{t}{\psi}\,\eta\right)e^{\eta}$$

berechnete Gang der beiden Größen tabellarisch bzw. graphisch dargestellt; 3. der Unterschied zwischen den beiden spezifischen Wärmen in Verbindung mit einigen thermodynamischen Eigenschaften (eventuell Joule-Effekt) vom Standpunkt des Auswahltheorems erklärt; 4. die wahren bzw. mittleren Ausdehnungskoeffizienten gemäß den Ausdrücken

$$\alpha = \frac{1}{\psi_0}\left\{1 + \frac{11\,ap\,(1 - \varkappa)}{R - 10\,ap}\right\}\quad \text{bzw.}\quad \alpha_m = \frac{1}{\psi_0}\left\{1 + \frac{11\,ap\,(1 - e^{\eta})}{R - 10\,ap}\right\}$$

berechnet und mit den Experimentaldaten verglichen, und 5. der von der Theorie geforderte, von der Temperaturbedingung unabhängige Übergang zum Clapeyronschen System bei $p = 0$ verifiziert.

1. Anwendbarkeit der Zustandsgleichung bei der Berechnung der kalorischen Größen. Es ist bei der Berechnung der kalorischen Größen — wie spezifische Wärme, Joule-, Joule-Thomson-Effekt usw. unentbehrlich, die Grundforderung der Zustandsgleichungstheorie reeller Körper[1]), z. B. in der Hausenschen Konzeption

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t \leqq 0$$

[1]) Siehe z. B. W. Jacyna, ZS. f. Phys. **37**, 304, 1926; auch **90**, 331, 1934 u. a.

zu verifizieren. Auch gibt diese Verifikation die Antwort auf die Frage, ob und wieweit von der betrachteten vereinfachten Zustandsgleichung

$$vp = R\psi - ap\left\{10\,\psi_0 - t\,(1 - 11\,e^{\eta})\right\}, \qquad (*)$$

$$a = -0{,}0_5 1085,\ \eta = -0{,}0_3 685\,\sqrt[4]{p}\,\psi,\ R = 211{,}82,\ \psi_0 = 273{,}22$$

die von der Theorie geforderte Auswahlbedingung[1]) erfüllt ist. Dabei ist das allgemeine Problem über den physikalischen Sinn, die praktische Zweckmäßigkeit und logische Beweiskraft der formalen Rechnungsoperationen mit der Zustandsgleichung (*) insofern beantwortet, als wir alle möglichen Rechnungsresultate dem genauen — wenn auch nicht bedingungslosen — Realitätskriterium von vornherein unterordnen. Wir können unsere Ansichten in Übereinstimmung mit den früheren Betrachtungen (l. c.) veranschaulichen, indem wir einerseits die *Gesamtheit der natürlichen Zustände*, welche der thermodynamischen Erforschung (mittels Zustandsgleichung) zur Verfügung stehen, als das „Anwendungsgebiet" bezeichnen. Andererseits teilen wir z. B. mit Hilfe der Grenzlinie

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t = 0 \quad \text{bzw.} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t = \infty$$

die *thermodynamische Fläche* in zwei Teile, welche wir „*Realitäts-*" $\left(\text{mit}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t \leqq 0\right)$ bzw. „*Irrealitätsbereich*" $\left(\text{mit}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t > 0\right)$ nennen wollen[2]). Die in dem Auswahltheorem I ausgedrückte Forderung besteht darin, daß die *Superposition* des Anwendungsgebietes auf der thermodynamischen Zustandsfläche innerhalb des Realitätsbereiches vollständig und möglichst entfernt von dem Irrealitätsbereich ausfallen muß. Demzufolge ist die Beschäftigung mit den sogenannten „labilen" Zuständen im Sinne der alten Theorie bei der neuen thermodynamischen Behandlungsweise nicht nur verboten, sondern vollständig ausgeschlossen. Also muß auch die Sicherung der gewählten Zustandsgleichung in dieser Hinsicht sorgfältig verfolgt werden.

Differenziert man die Zustandsgleichung (*) nach v bei $t = \text{const}$, so erhält man

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t = -\frac{p^2}{R\psi + \frac{11}{4}\,a\,t\,p\,\eta\,e^{\eta}}, \qquad (**)$$

was nur dann positiv erscheint, wenn der Zustandspunkt die „kritische Grenzlinie"

$$\psi = \infty \quad \text{oder auch} \quad R\psi + \tfrac{11}{4}\,a\,t\,p\,\eta\,e^{\eta} = 0$$

---

[1]) l. c., Theorem I. — [2]) Somit unterscheidet sich hier die Rolle der kritischen Bedingung von der in der van der Waalsschen Theorie, wobei mit Hilfe der Bedingung $(\partial p/\partial v)_t = 0$ nur der „kritische Punkt" allein bestimmbar ist.

überschreitet, weil die Bedingung $p = 0$ in dem betrachteten Fall offenbar keine Vorzeichenänderung schaffen kann. Nun zeigt die Rechnung, daß das Gebiet mit $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t > 0$ das mit $\psi \gtrless 0$ etwa bei $p = 10000$ Atm. berührt. Also ist das Auswahltheorem[1]) bei der Gleichung (*) nicht ohne weiteres erfüllt.

Diese durch die gemachten Vereinfachungen[2]) verursachte Beschränkung der Zustandsgleichung (*) erweist sich für letztere als theoretische Unvollkommenheit.

Der Umstand aber, daß das Irrealitätsbereich vom Zentralbezirk der Zustandsfläche (mittlere Drucke bzw. Volumina bei nicht zu hohen Temperaturen) auf die Peripherie weit über den Umfang des von uns betrachteten Anwendungsgebietes $0 \leqq p \leqq 100$ Atm. und $-150^0\,\mathrm{C} \leqq t \leqq 500^0\,\mathrm{C}$ hinaus entfernt ist, stellt für die Anwendbarkeit der Zustandsgleichung den günstigen Ausspruch dar.

2. *Die allgemeine c_v- bzw. c_p-Berechnungsmethode.* Man kann die Differenz zwischen den beiden spezifischen Wärmen

$$c_p = c_v = -A\psi\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p^2 \tag{1}$$

mit Hilfe der Zustandsgleichung (*) in der Form

$$c_p = c_v = \frac{A\left\{R + ap\left[1 - 11\left(1 + \frac{t}{\psi}\eta\right)e^{\eta}\right]\right\}^2}{R + \frac{11}{4}ap\frac{t}{\psi}\eta e^{\eta}} \tag{2}$$

mit den früheren Werten der Konstanten darstellen. Was nun die c_v- bzw. c_p-Werte selbst betrifft, so lassen sich diese auch mit Hilfe der bekannten thermodynamischen Ausdrücke

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_t = A\psi p_0\left(\frac{\partial \beta}{\partial t}\right)_v \tag{3}$$

bzw.

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_t = -A\psi v_0\left(\frac{\partial \alpha}{\partial t}\right)_p, \tag{4}$$

wo

$$\beta = \frac{1}{p_0}\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$$

[1]) W. Jacyna, ZS. f. Phys. **90**, 331; **91**, 353, 1934; C. R. de l'Acad. Pol. 1934, 8 (Octobre), Bull. int. de l'Acad. Pol. 1934 u. a. (im Druck). — [2]) Vgl. W. Jacyna, Die Eigenschaften der reellen Gase auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung. ZS. f. Phys. **91**, 349, 1934, erste Mitteilung.

und

$$\alpha = \frac{1}{v_0}\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p$$

ist, in folgender Weise berechnen.

Betrachten wir jede der beiden spezifischen Wärmen reeller Gase als Funktion von zwei unabhängigen Parametern t und p, so haben wir

$$dc_v = \left(\frac{\partial c_v}{\partial t}\right)_p dt + \left(\frac{\partial c_v}{\partial p}\right)_t dp \tag{5}$$

und

$$dc_p = \left(\frac{\partial c_p}{\partial t}\right)_p dt + \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_t dp. \tag{6}$$

Es wird aus theoretischen Gründen die Beschäftigung mit der spezifischen Wärme beim konstanten Volumen c_v bevorzugt. Hier müssen wir uns aber mit der Jakob-Planckschen Methode behelfen, weil die unmittelbaren Experimentaldaten nur für c_p vorliegen. Wir erhalten somit zwei vom mathematischen Standpunkt aus symmetrische und genau äquivalente Ausdrücke

$$\left.\begin{aligned} c_p &= \int\left(\frac{\partial c_p}{\partial t}\right)_p dt + \int\left[\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_t - \frac{\partial}{\partial p}\int\left(\frac{\partial c_p}{\partial t}\right)_p dt\right] dp, \\ &= \int\left(\frac{\partial c_p}{\partial t}\right)_p dt + c(p), \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

und bzw.

$$\left.\begin{aligned} c_p &= \int\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_t dp + \int\left[\left(\frac{\partial c_p}{\partial t}\right)_p - \frac{\partial}{\partial t}\int\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_t dp\right] dt, \\ &= \int\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_t dp + c(t). \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Wir können aber auf Grund des Auswahltheorems (l. c.) nur den Ausdruck (8) zur c_p-Berechnung wählen, weil keinesfalls c_v- bzw. c_p-*Temperaturkoeffizienten* $\left(\frac{\partial c_v}{\partial t}\right.$ bzw. $\left.\frac{\partial c_p}{\partial t}\right)$, sondern und zwar nur die Änderungen der spezifischen Wärme mit dem Volumen bzw. Druck bei konstantgehaltener Temperatur für die Zustandsgleichung reeller Körper maßgebend sind.

3. Berechnung der c_p-Werte. Dementsprechend erhalten wir mit Hilfe der thermodynamischen Zustandsgleichung (*) zuerst aus (4)

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_t = 11\,A\,a\,\eta\,e^{\eta}\left(2 + \frac{t}{\psi}\,\eta\right) \tag{9}$$

und danach aus (9) und (8)

$$c_p = c(t) + 11\,A\,a\int\left(2 + \frac{t}{\psi}\,\eta\right)\eta\,e^{\eta}\,dp, \tag{10}$$

wobei $c(t)$ eine Temperaturfunktion ist.

Faßt man ins Auge, daß $\eta = b \sqrt[4]{p}\,\psi$ und folglich

$$dp = \frac{4\,\eta^3\,d\,\eta}{b^4\,\psi^4} \tag{11}$$

ist, so erhält man aus (10) nach Substitution von (11)

$$\left.\begin{aligned} c_p &= c\,(t) + \frac{44\,A\,a}{b^4\,\psi^4}\int\left(2 + \frac{t}{\psi}\,\eta\right) e^\eta\,\eta^4\,d\,\eta, \\ \text{oder auch} \\ c_p &= c\,(t) + \frac{44\,A\,a\,p}{\eta^4}\left(2\,\Pi_4' + \frac{t}{\psi}\,\Pi_5'\right) = c\,(t) + \frac{44\,A\,a\,p}{\eta^4}\,\Phi, \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

wobei

$$\Phi = 2\,\Pi_4' + \frac{t}{\psi}\,\Pi_5'$$

ist und die Integrale Π_4' bzw. Π_5' gemäß der Formel

$$\begin{aligned} \Pi_n' = \eta^n e^\eta \Pi_n &= \int \eta^n e^\eta\,d\,\eta = n!\,e^\eta\left\{\frac{\eta^n}{n!} - \frac{\eta^{n-1}}{(n-1)!} + \frac{\eta^{n-2}}{(n-2)!} - \cdots \pm (\eta - 1)\right\} \\ &= e^\eta\left\{\eta^n - n\,\eta^{n-1} + n\,(n-1)\,\eta^{n-2} - \cdots \pm n!\,(\eta - 1)\right\} \end{aligned} \tag{13}$$

berechnet sind.

Wegen

$$\Pi_n' = \eta^n\,e^\eta - n\,\Pi_{n-1}'$$

erhält man weiter

$$\begin{aligned} \Phi &= \eta^4\,e^\eta\left\{\frac{t}{\psi}\,\eta + \left(2 - 5\,\frac{t}{\varphi}\right)\left(1 - \frac{4}{\eta} + \frac{12}{\eta^2} - \frac{24}{\eta^3} + \frac{24}{\eta^4}\right)\right\} \\ &= \eta^4\,e^\eta\left\{\frac{t}{\psi}\,\eta + \left(2 - 5\,\frac{t}{\psi}\right)\Pi_4'\right\} \end{aligned} \tag{13'}$$

und danach aus (12) mit Rücksicht auf (13) und (13′)

$$\begin{aligned} c_p &= c\,(t) + 44\,A\,a\,p\,e^\eta\left\{\frac{t}{\psi}\,\eta + \left(2 - 5\,\frac{t}{\psi}\right)\Pi_4\right\} \\ &= c\,(t) - 0{,}0_6112\,p\,e^\eta\left\{\frac{t}{\psi}\,\eta + \left(2 - 5\,\frac{t}{\psi}\right)\Pi_4'\right\} \end{aligned} \tag{14}$$

wobei

$$\Pi_4 = \frac{\Pi_4'}{\eta^4\,e^\eta} = 4!\left\{\frac{1}{4!} - \frac{1}{3!\,\eta} + \frac{1}{2!\,\eta^2} - \frac{1}{1!\,\eta^3} + \frac{1}{\eta^4}\right\} \tag{14'}$$

bezeichnet ist.

4. Bestimmung der willkürlichen Temperaturfunktionen und Konstanten. Die vom formalmathematischen Standpunkt aus willkürliche Funktion $c\,(t)$ können wir aus der Grenzbedingung

$$p = 0$$

bestimmen, weil dabei definitionsgemäß das Gas sich nach dem Clapeyronschen System verhält. Wir erhalten nämlich aus (14) bei $p = 0$ wegen

$$\lim \left(\frac{p}{\eta^n}\right)_{p=0,\ n<4} = 0 \quad \text{und} \quad \lim \left(\frac{p}{\eta^n}\right)_{p=0,\ n=4} = \frac{1}{b^4\,\psi^4}$$

den folgenden Grenzausdruck

$$c_{p=0} = c(t) + \frac{1056\,A\,a}{b^4\,\psi^4}\left(2 - 5\,\frac{t}{\psi}\right)$$

$$= c(t) - \frac{1056\,A\,a}{10^8\,b^4}\left(3 - 5\,\frac{\psi_0}{\psi}\right)\left(\frac{\psi}{100}\right)^{-4},$$

oder nach Substitution der dabei eintretenden Konstanten in bequemster Form

$$c_{p=0} = c(t) - 0{,}1220\left(2 - 5\,\frac{t}{\psi}\right)\left(\frac{\psi}{100}\right)^{-4}. \tag{15}$$

Ferner erhalten wir einerseits auf Grund der bekannten Versuche von Scheel und Heuse[1]) für Helium unter Atmosphärendruck

und

$$\left.\begin{aligned} (c_p)_{t=-180^0\,\mathrm{C}} &= 1{,}237\ \mathrm{cal/^0C} \quad \text{bei} \quad -180^0\,\mathrm{C} \\ (c_p)_{t=18^0\,\mathrm{C}} &= 1{,}251\ \mathrm{cal/^0C} \quad \text{bei} \quad 18^0\,\mathrm{C}; \end{aligned}\right\} \tag{15'}$$

andererseits entnehmen wir aus (9), sowie auch aus den Messungen der Ausdehnungskoeffizienten α, daß im betrachteten Temperaturintervall stets

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right) > 0 \tag{16}$$

sein muß.

Also stellt der Grenzwert $c_{p=0}$ und ebenfalls $c(t)$ keine für das ideale Gas theoretisch geforderte Konstante

$$(c_{id})_{\mathrm{He}} = \frac{5}{2}\,A\,R = \frac{5}{2}\cdot\frac{211{,}82}{426{,}9} = 1{,}240\ \mathrm{cal/^0C} \tag{17}$$

dar. Man muß vielmehr unter der Bedingung $p = 0$ den Grenzwert

$$c_{p=0} = (c_p)_{\mathrm{Clapeyr}} = c(t) - 0{,}1220\left(2 - 5\,\frac{t}{\psi}\right)\left(\frac{\psi}{100}\right)^{-4} \tag{17'}$$

als eine mit steigender Temperatur steigende Funktion betrachten. Nun zeigt die einfache auf Grund der Gleichung (9) durchgeführte Rechnung, daß in dem betrachteten Temperaturintervall der größte Grenzwert der Differenz gemäß der folgenden Tabelle nur etwa 0,0003 cal/^{0}C beträgt. Folglich lassen sich die von Scheel und Heuse etwa bei 1 Atm.

[1]) Karl Scheel u. Wilhelm Heuse, Ann. d. Phys. **40**, 437, 1913.

für Helium gemessenen c_p-Daten auch bei $p = 0$ ohne weiteres beibehalten.

t °C	-150^0 C	0° C	500° C
$c_{p=1\,\text{Atm.}} - c_{p=0}$ . . .	0,000 312	0,000 163	0,000 006 8

Setzen wir hiermit

$$c_{p=0} = c_{p_0} + c_1 \left(2 - 5\frac{t}{\psi}\right)\left(\frac{\psi}{100}\right)^{-4}, \tag{18}$$

wobei c_{p_0} und c_1 Konstante sind, so können wir die willkürliche Temperaturfunktion $c\,(t)$ folgendermaßen bestimmen. Offenbar gilt die Formel (18) nur im Anwendungsgebiet der Zustandsgleichung (*), d. h. bis -150^0 C; dementsprechend können wir mit Rücksicht auf (15′) nur eine der beiden experimentellen Daten, nämlich

$$(c_p)_{t=18^0\,\text{C}} = 1{,}251\ \text{cal/°C}$$

unmittelbar in der Rechnung anwenden. Das nötige zweite Datum (für -150^0 C)

$$(c_p)_{t=-150^0\,\text{C}} = 1{,}242\ \text{cal/°C}$$

erhalten wir mit Hilfe der auf Grund der Gleichung (15) durchgeführten *nicht*linearen Interpolation[1]). Die Resultate sind, in der Absicht, den Vergleich mit den *linearen* Interpolations- bzw. Extrapolationswerten zu erleichtern, in folgender Tabelle 1 zusammengestellt (vgl. auch Fig. 2).

Tabelle 1. Vergleichstabelle für die Resultate verschiedener Interpolations bzw. Extrapolationsverfahren der von K. Scheel und W. Heuse u. a. gemessenen c_p-Daten des Heliums.

Bereich	Interpolationsbereich						Extrapolationsbereich			
Temperatur t °C	−180	−150	−100	−50	0	18	100	200	300	500
Experimentiert nach K. Scheel u. W. Heuse . .	1,237	—	—	—	—	**1,251**	—	—	—	—
Nach A. Euken u. O. Mücke	—	—	—	—	—	—	—	—	1,241	—
Interpoliert bzw. extrapoliert gemäß der Gleichung (15) .	—	**1,242**	$1{,}249_5$	$1{,}250_5$	1,251	1,251	1,251	1,251	1,251	1,251
Lineare, Interpolation bzw. Extrapolation	1,237	1,239	$1{,}242_5$	1,246	$1{,}249_5$	1,251	1,256	1,263	1,270	1,284

[1]) Es ist die gewöhnlich benutzte lineare Interpolation aus mehreren Gründen unzulässig (vgl. Tabelle 1, Fig. 2 u. ff.).

Daraus erhalten wir nach der einfachen Rechnung

$$\left.\begin{aligned} c_1 &= -0{,}00257 \\ \text{und} \qquad c_{p_0} &= 1{,}2510, \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

folglich

$$c_{p=0} = 1{,}2510 - 0{,}00257\,\varrho\left(\frac{\psi}{100}\right)^{-4}, \tag{20}$$

was mit Rücksicht auf (15) ergibt

$$c(t) = 1{,}2510 - 0{,}1194\,\varrho\left(\frac{\psi}{100}\right)^{-4} \tag{21}$$

und schließlich aus (14)

$$c_p = 1{,}251 + 0{,}1194\,\varrho\left(\frac{\psi}{100}\right)^{-4} - 0{,}0_6112\,p\,e^{\eta}\left(\frac{t}{\psi}\,\eta + \varrho\,\Pi_4\right), \tag{22}$$

wobei

$$\varrho = 2 - 5\,\frac{t}{\psi} = -\left(3 - 5\,\frac{\psi_0}{\psi}\right) \tag{23}$$

und

$$\Pi_4 = 1 - \frac{4}{\eta} + \frac{12}{\eta^2}\left(1 - \frac{2}{\eta} + \frac{2}{\eta^2}\right) \tag{24}$$

bezeichnet ist.

Die gemäß der Gleichung (22) berechneten c_p-Werte sind in der Tabelle 2 und bzw. in der Fig. 1 und 2 mit Hilfe der c_p-Isothermen bzw. c_p-Isobaren dargestellt[1]).

Tabelle 2. Die c_p-Werte für Helium auf Grund der Gleichung (22). Druckeinheit 10^{-4} kg/m².

t °C / 10^{-4} kg/m²	−150	−100	0	300	500
0	1,242	$1{,}249_5$	1,251	1,251	1,251
1	1,242	$1{,}249_5$	1,251	$1{,}251_1$	$1{,}251_1$
10	$1{,}242_3$	$1{,}250_5$	1,252	1,251	1,251
30	1,245	1,254	1,253	1,251	1,251
50	1,259	1,259	$1{,}253_5$	1,251	1,251
70	1,265	1,261	$1{,}253_5$	1,251	1,251
100	1,270	1,263	1,254	$1{,}250_9$	$1{,}250_9$

[1]) Also stellt c_p oberhalb 0° C unseren Berechnungen gemäß eine vom Druck und von der Temperatur praktisch unabhängige Größe dar. Dies ist durch die spektroskopischen auf Grund des Raman-Effektes mit Hilfe der Einstein-Planckschen Formel durchgeführten c_p-Berechnungen von A. Eucken u. O. Mücke [ZS. f. phys. Chem. (B) **18**, 167, 1932] bestätigt. Es ist sogar nach genannten Forschern bei $t = 418°$ C $(c_p)_{t=418} = 1{,}241$ cal/° C, d. h. *kleiner* als der von K. Scheel und W. Heuse bei $t = 18°$ C gemessene Wert $(c_p)_{18} = 1{,}251$ cal/° C. Somit ist die lineare Extrapolation (Fig. 2) vollständig unhaltbar.

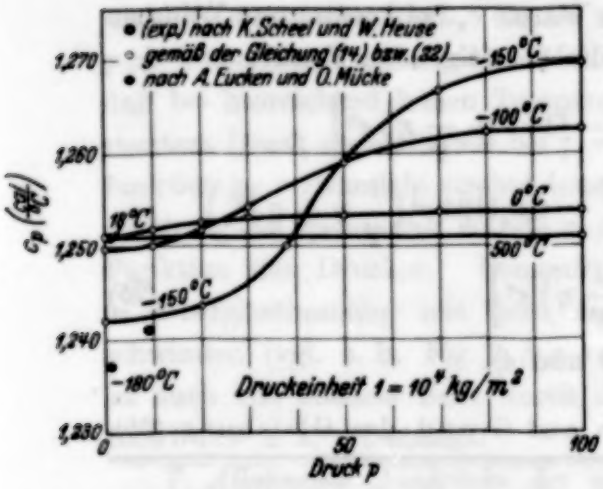


Fig. 1. Die spezifische Wärme c_p des Heliums in Abhängigkeit vom Druck und von der Temperatur auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung (*). c_p-Isobaren sind gemäß der Formel (22) mit den Integrationskonstanten nach den Versuchen von K. Scheel und W. Heuse berechnet.

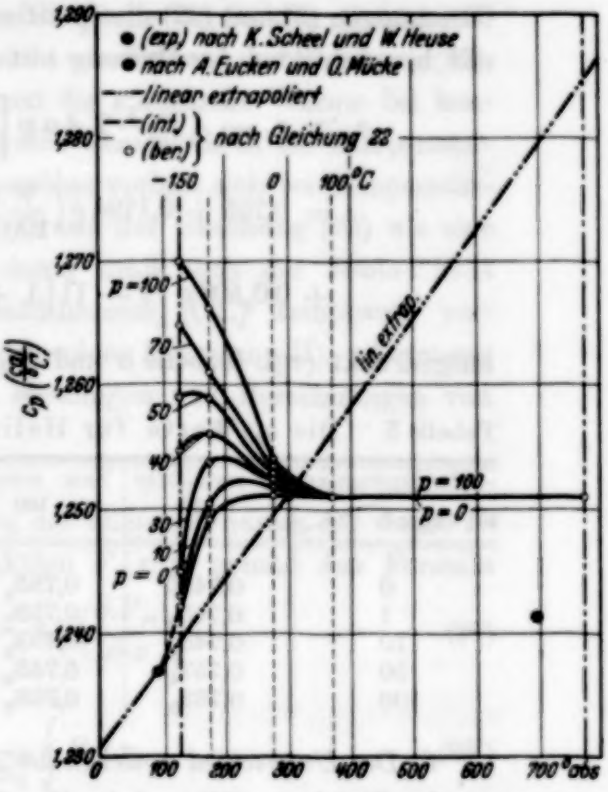


Fig. 2. Abhängigkeit der spezifischen Wärme c_p des Heliums vom Druck und von der Temperatur auf Grund der vereinfachten thermodynamischen Zustandsgleichung (*). Die „c_p-Isobaren" sind gemäß der Formel (22) mit den Integrationskonstanten nach den Versuchen von K. Scheel und W. Heuse berechnet. Druckeinheit 10^4 kg/m².

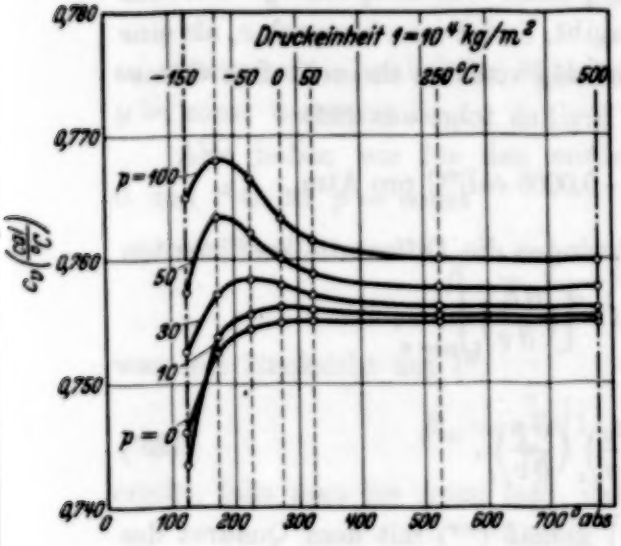


Fig. 4. Abhängigkeit der spezifischen Wärme c_v des Heliums vom Druck und von der Temperatur auf Grund der vereinfachten thermodynamischen Zustandsgleichung (*). Die „c_v-Isobaren" sind gemäß der Formel (25) mit den Integrationskonstanten auf Grund der Versuche von K. Scheel und W. Heuse berechnet.

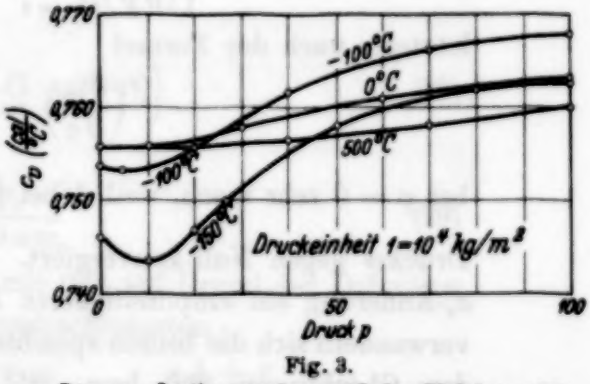


Fig. 3.
Die „c_v-Isothermen" gemäß der Gleichung (25).

5. Die Berechnung von c_v-Werten. Ferner haben wir auf Grund der Gleichungen (2) und (22) die spezifische Wärme c_v bei konstantem Volumen mit hinreichender Annäherung mit Hilfe der folgenden Formel

$$c_v \simeq c_p - AR - 2Aap\left[1 - 11\left(1 + \frac{t}{\psi}\eta\right)e^{\eta}\right]$$
$$= 0{,}755 + 0{,}1194\,\varrho\left(\frac{\psi}{100}\right)^{-4} - 0{,}0_6 1194\,e^{\eta}\left(\frac{t}{\psi}\eta + \varrho\Pi_4\right)$$
$$+ 0{,}0_8 508\,p\left[1 - 11\left(1 + \frac{t}{\psi}\eta\right)e^{\eta}\right] \qquad (25)$$

ausgedrückt (vgl. Tabelle 3 und Fig. 3 und 4).

Tabelle 3. Die c_v-Werte für Helium auf Grund der Gleichung (25).

10^{-4} kg/m² \ t °C	−150	−100	0	300	500
0	0,7460	$0{,}753_5$	0,7550	0,7550	0,7550
1	$0{,}745_5$	$0{,}753_3$	$0{,}755_0$	$0{,}754_7$	$0{,}754_9$
10	$0{,}743_3$	$0{,}753_5$	$0{,}756_2$	$0{,}755_5$	$0{,}755_5$
50	$0{,}757_4$	$0{,}763_4$	$0{,}759_8$	$0{,}757_5$	$0{,}757_5$
100	$0{,}762_5$	$0{,}768_0$	$0{,}762_9$	$0{,}760_0$	$0{,}760_0$

6. Der Unterschied zwischen der spezifischen Wärme c_v und c_p. Wie sich aus der Gleichung (25) und der Fig. 3 ergibt, findet man hiernach c_v als eine für die Abweichungen der Zustandsgleichung von den theoretischen Grenzformen empfindlichere Größe als c_p. Freilich folgt aus (25)

$$\left[\left(\frac{\partial c_v}{\partial p}\right)_t\right]_{p=0} = 20\,Aa = -0{,}0005 \text{ cal/°C pro Atm.},$$

d. h. nicht Null. Demgegenüber verschwinden die Differentialkoeffizienten

$$\left[\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_t\right]_{p=0} \quad \text{und} \quad \left[\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_t\right]_{p=0},$$

letzterer nach der Formel

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_t = \left(\frac{\partial c_v}{\partial p}\right)_t \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t, \qquad (25')$$

bei $p = 0$ sehr rasch, weil dabei $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t$ gemäß (**) mit dem Quadrat des Druckes gegen Null konvergiert. Also stellt auch in dieser Hinsicht die c_v-Änderung ein empfindlicheres Kriterium als die von c_p dar. Endlich verwandeln sich die beiden spezifischen Wärmen c_v bzw. c_p bei $p = 0$ gemäß den Gleichungen (22) bzw. (25) selbst in reine Temperaturfunktionen

$$(c_v)_{p=0} = 0{,}755 - 0{,}00257\,\varrho\left(\frac{\psi}{100}\right)^{-4} \text{ bzw. } (c_p)_{p=0} = 1{,}251 - 0{,}00257\,\varrho\left(\frac{\psi}{100}\right)^{-4}$$

mit identischen Funktionalteilen, was ja beim Clapeyronschen System wirklich stattfinden muß. Es ist aber die Rolle der beiden Größen bei $p \neq 0$ überhaupt verschieden. Man ersieht nämlich aus der Gleichung (22), daß bei hinreichend hohen Temperaturen die spezifische Wärme bei konstantem Druck ebenfalls wie bei $p = 0$ sich wenigstens in die Temperaturfunktion zu verwandeln strebt; demgegenüber verhält sich bei Temperaturerhöhung die spezifische Wärme c_v auf Grund der Gleichung (25) wie eine Funktion des Druckes. Dementsprechend muß auch der Joule-Effekt in Übereinstimmung mit dem Auswahltheorem (l. c.) keineswegs verschwinden (vgl. z. B. Fig. 2 der vorstehenden Mitteilung II). Letzteres ist auch von anderer Seite durch die Messungen und Berechnungen von Roebuck u. a.[1]) bestätigt.

7. *Allgemeine Ausdrücke der wahren und mittleren Spannungskoeffizienten β und β_m.* Es ist bei Anwendung der Thermodynamik der wahre F- von dem mittleren F_m-Wert der Funktion $F(x, y)$ gemäß den Formeln

$$F = F_m + (x - x_0)\left(\frac{\partial F_m}{\partial x}\right)_y \tag{26}$$

bzw.

$$F_m = \frac{1}{x - x_0}\int_{x_0}^{x} F\,dx \tag{26'}$$

zu unterscheiden, wobei der Mittelwert F_m im Intervall von x_0 bis x bei $y = \text{const}$ bestimmt ist.

Also haben wir für den *mittleren* Spannungskoeffizienten zwischen 0 und t^0 C bei $p = \text{const}$

$$\beta_m = \frac{p - p_0}{p_0 t} = \frac{1}{t}\int_0^t \beta\,dt, \tag{27}$$

was mit Rücksicht auf (*)

$$\beta_m = \frac{1}{\psi_0}\left\{1 + \frac{ap}{R}(1 - 11\,e^{\eta})\right\} \tag{28}$$

ergibt, falls man ins Auge faßt, daß

$$p_0 = \frac{R\psi_0}{v + 10\,a\psi_0} \tag{29}$$

ist. Hiermit folgt aus (26) — oder auch mit (29) auf Grund der Definition unmittelbar — für den *wahren* Spannungskoeffizienten

$$\beta = \frac{1}{p_0}\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v = \frac{1}{\psi_0}\left\{1 + \frac{ap}{R}(1 - 11\,\varkappa)\right\}\frac{1 + r}{1 + s}, \tag{30}$$

[1]) l. c., Mitteilung II.

wobei

$$\varkappa = \left(1 + \frac{t}{\psi}\,\eta\right) e^{\eta} \tag{31}$$

$$r = \frac{a\,p\,t}{R\,\psi}\,(1 - 11\,e^{\eta}) \tag{32}$$

und

$$s = \frac{11}{4}\,\frac{a\,p\,t}{R\,\psi}\,\eta\,e^{\eta} \tag{33}$$

bezeichnet und $\left(\frac{\partial \beta_m}{\partial t}\right)_v$ bzw. $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$ gemäß den Formeln

$$\left(\frac{\partial \beta_m}{\partial t}\right)_v = \left(\frac{\partial \beta_m}{\partial t}\right)_p - \left(\frac{\partial \beta_m}{\partial v}\right)_t \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \quad \text{bzw.} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v = -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p$$

berechnet ist.

8. Die Werte der Ausdehnungskoeffizienten α bzw. α_m. Ähnlicherweise erhalten wir für den Ausdehnungskoeffizienten

$$\alpha_m = \frac{v - v_0}{v_0\,t} = \frac{1}{t}\int_0^t \alpha\,d\,t, \tag{34}$$

wobei mit Rücksicht auf (*)

$$v_0 = \frac{(R - 10\,a\,p)\,\psi_0}{p} = v_0\,(p) \tag{35}$$

ist, oder

$$\alpha_m = \frac{1}{\psi_0}\left(1 + \frac{11\,a\,p\,(1 - e^{\eta})}{R - 10\,a\,p}\right) \tag{36}$$

bzw.

$$a = \frac{1}{\psi_0}\left(1 + \frac{11\,a\,p\,(1 - \varkappa)}{R - 10\,a\,p}\right), \tag{37}$$

wobei $\varkappa$ die frühere Bedeutung (31) hat.

Die wahren nach Gleichung (37) berechneten α-Werte sind in der Tabelle 5 enthalten und zeigen von den experimentell bestimmten nur unbedeutende Abweichungen. Die mittleren Ausdehnungskoeffizienten α_m ändern sich gemäß der Gleichung (36) (vgl. auch Tabelle 4) mit der Temperatur, sowie ebenfalls mit dem Druck stets monoton. Es ist aber auf Grund der Gleichung (9) leicht ersichtlich, daß das Gebiet, wo

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial t}\right)_p > 0$$

und bzw.

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_t < 0$$

sind, von 300° C bei etwa 1 Atm. sich mit steigendem Druck nach der Seite der niedrigeren Temperaturen verschiebt.

Tabelle 4. Die mittleren Ausdehnungskoeffizienten $10^6\,\alpha_m$ des Heliums. Erste Zeile (exper.) Experimentaldaten nach L. Holborn und J. Otto; zweite Zeile (ber.) berechnet gemäß der Gleichung (36).

p kg/m² \ t °C		−150	−100	−50	0	100	300	500
0	ber.[1])	3660,1	3660,1	3660,1	3660,1	3660,1	3660,1	3660,1
10^4	exper.	3659	3659	3658_5	—	3658	3658	—
	ber.	3659	3659	3658_5	3658	3658	3658	3658
10^5	exper.	3643	3642	3641	—	3639_5	3639	—
	ber.	3644	3642	3641	3640	3639_5	3639	3639
10^6	exper.	3479	3466	3460	—	3463	3463	—
	ber.	3478	3468	3465	3464	3464	3463_5	3463_5

Tabelle 5.

Die wahren $10^6\,\alpha$-Werte des Heliums gemäß der Gleichung (37).

p kg/m² \ t °C	−150	−100	−50	0	100	300	500
0	3660,1	3660,1	3660,1	3660,1	3660,1	3660,1	3660,1
10^4	3660	3659	3658_5	3658	3658	3658	3658
10^5	3653	3646	3643	3642	3642	3642	3642
10^6	3523	3476	3469	3465	3464	3464	3464

9. Die Gay-Lussac-Charlesschen Zustände und der Übergang zur Clapeyronschen Form bei $p = 0$. Tatsächlich folgt auf Grund der thermodynamischen Hauptsätze, daß für die Parameterwerte t_1 und p_1, bei welchen

$$\left[\left(\frac{\partial \alpha}{\partial t}\right)_p\right]_{t=t_1,\,p=p_1} = 0$$

ist, d. h. für die Zustände, in denen das Gay-Lussac-Charlessche Gesetz vollständig ist, auch

$$\left[\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_p\right]_{t=t_1,\,p=p_1} = 0$$

sein muß. Differenziert man die Gleichung (37) nach t bei $p = \text{const}$, so folgt

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial t}\right)_p = -\frac{11\,a\,p^{5/4}e^{\eta}}{\psi_0\,(R - 10\,a\,p)}\left(2 + \frac{t}{\psi}\,\eta\right). \tag{38}$$

Also ist die oben erwähnte Forderung der Thermodynamik

$$\left[\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)\right]_{t=t_1,\,p=p_1} = \left[\left(\frac{\partial \alpha}{\partial t}\right)_p\right]_{t=t_1,\,p=p_1} = 0$$

mit Rücksicht auf (4) und (11) stets erfüllt.

[1]) Näheres über die Berechnungen dieser Zeile vgl. W. Jacyna, Acta Phys. Pol. **2**, 419, 1934.

Tabelle 6. Die Gay-Lussac-Charlesschen Zustände für Helium auf Grund der Zustandsgleichung (*) bzw. (39).

p_1 kg/m²	0	1	10^4	10^5	10^6
t_1 °C	(∞)	(2920)	292	164	92,4

Die in der Tabelle 6 enthaltenen Parameterwerte sind gemäß der Gleichung[1])

$$2 - 0{,}000685\, t \sqrt[4]{p} = 0 \tag{39}$$

berechnet und stellen in der Fig. 5 die sogenannte Gay-Lussac-Charlessche Linie dar. Letztere fällt mit der Linie von $\mu_J c_p$-Extremwerten beim Joule-Thomson-Effekt zusammen.

Aus sämtlichen Gleichungen für c_v bzw. c_p folgt schließlich bei $p = 0$

$$(c_v)_{p=0} = c\,(t)$$

bzw.

$$(c_p)_{p=0} = c_p\,(t) = c\,(t) + A\,R;$$

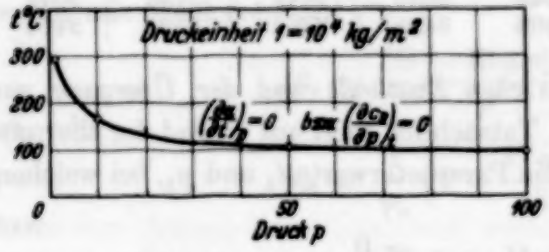


Fig. 5. Die Gay-Lussac-Charlesschen Zustände [α = const, $c_p = c_p\,(t)$] auf Grund der vereinfachten thermodynamischen Zustandsgleichung (*).

ferner auf Grund der Gleichung (25) oder (25′) und bzw. Gleichung (9) oder (22)

$$\left[\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_t\right]_{p=0} = 0$$

bzw.

$$\left[\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_t\right]_{p=0} = 0,$$

und endlich ergibt sich aus (30) und (28) bzw. (37) und (36)

$$(\beta)_{p=0} = (\beta_m)_{p=0} = \frac{1}{\vartheta_0} = \beta_{id} \quad \text{bzw.} \quad (\alpha)_{p=0} = (\alpha_m)_{p=0} = \frac{1}{\vartheta_0} = \alpha_{id},$$

d. h. der Übergang zum Clapeyronschen System findet in Übereinstimmung mit den Forderungen der neuen Zustandstheorie mit der unbegrenzten Druckaufnahme unabhängig von der Temperaturbedingung statt.

Leningrad, August 1934.

[1]) Vgl. dazu Gleichung (8) der ersten Mitteilung von der Serie: Die Eigenschaften der reellen Gase auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung, l. c.

Bestätigung des Jacynaschen Auswahltheorems am Helium.

Von **W. Jacyna, S. Derewjankin, A. Obnorsky** und **T. Parfentjew** in Leningrad.

(Eingegangen am 16. Oktober 1934.)

Das Auswahltheorem wird bestätigt und die van der Waalssche Kohäsion verliert die frühere Bedeutung, insofern die von W. Jacyna entdeckte kalorische C (Γ)-Wirkung $\left(\text{bzw. } \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t\right.$ bei Helium wirklich negativ erscheint. Die „Kollisionshypothese" stellt ein mechanisches Modell der Γ bzw. $C(\Gamma_v)$-Wirkung dar.

Die Vollständigkeit der Aussage, daß die vom Volumen unabhängige spezifische Wärme c_v $\left(\text{d. h. } \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_t = 0\right)$ der vom Volumen unabhängigen inneren Energie U $\left(\text{d. h. } \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t = 0\right)$ entspricht, ist eine äußerst elementare und allgemein anerkannte Tatsache. Auch ist dies auf Grund der Definition $c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v$ ja formal mathematisch unmittelbar ersichtlich. Demgegenüber ist der rein formale Beweis der reziproken bzw. umgekehrten Schlußfolgerung (Jacynasches Auswahltheorem) ohne Bezugnahme auf das physikalische Wesen des Problems kaum durchführbar[1]). Die van der Waalssche Theorie der Zustandsgleichung spricht solchen Beweisführungen sogar jeden physikalischen Sinn ab, indem dabei die innere Energie mit Hilfe der voneinander getrennten Funktionen des Volumens $f(v)$ und der Temperatur $F(t)$, abgesehen von der physikalischen Seite der Bedingung $c_v = c_v(t)$, additionell darstellbar ist. Es ist dabei also formalmathematisch $U = F(t) + f(v)$ angenommen.

Im Gegensatz dazu[2]) ergibt das von W. Jacyna auf physikalischem Boden aufgestellte Auswahltheorem[3]), daß die innere Energie reeller Körper

---

[1]) Vgl. z. B. W. Jacyna, ZS. f. Phys. **37**, 304, 1926; C. R. d. l'Acad. Pol. d. sc. Cl. math. 1934, Nr. 8 (Octobre) u. a. — [2]) Näheres W. Jacyna, S. Derewjankin, A. Obnorsky u. T. Parfentjew, ZS. f. Phys. **89**, 370; auch **90**, 331, 1934 u. a. — [3]) W. Jacyna, System von Clapeyron und ideales Gas. Petrograd, Verlag „Academia", 1922/23 (Dissertationsarbeit, russisch); auch ZS. f. Phys. **25**, 133; **30**, 372, 376, 1924 u. a.

entweder die Form $U = F(t)$ oder im allgemeinen $U = F(t, v) + f(v)$ haben muß und dementsprechend

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t = \left(\frac{\partial F(t,v)}{\partial v}\right)_t + \frac{\partial f(v)}{\partial v}$$

oder

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t = C(\Gamma_v) + \Gamma_v \tag{1}$$

ist[1]).

Hier bezeichnet Γ_v den spezifischen Teil der isothermischen U-Änderung, welche nur von der direkten molekularen „*Fern-Kraft*wirkung" (eventuelle Kohäsion) abhängt. Hingegen bedeutet der andere mit $C(\Gamma_v)$ bezeichnete Teil die U-Änderung (die „*Nahwirkung*"), welche von ganz anderer Natur ist, und zwar sich unabhängig von der Kohäsion abspielt. Die eigentlichen Ursachen dieses mit $C(\Gamma_v)$ bzw. $C(\Gamma)$ bezeichneten Phänomens entbehrten in den bisherigen Vorstellungen außer der Dissoziation und Assoziation der Anschaulichkeit.

W. Jacyna hat diese zuerst im Jahre 1924 thermodynamisch nachgewiesene, dem Mechanismus nach auch jetzt noch vollständig unbekannte Auslösung bzw. Anhäufung der inneren Energie die *kalorische, indirekte* oder *passive* Wirkung der inneren Konstitution der Körper genannt[2]). Sofern die alte Theorie die isothermischen U-Änderungen und folglich die Abweichungen der Körper vom Idealzustand vorwiegend mit Hilfe der Kraftvorstellung Γ_v zu erschöpfen sucht, findet dabei die auf Grund des Jacynaschen Theorems erfaßte kalorische $C(\Gamma_v)$-Wirkung keine Anerkennung.

Es ist in der alten van der Waalsschen Theorie vielmehr $C(\Gamma_v) = 0$ und aus (1) demzufolge

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t = \Gamma_v \tag{2}$$

überall vorausgesetzt.

---

[1]) Es ist $C(\Gamma_v) = \left(\frac{\partial F(t,v)}{\partial v}\right)_t = C(\Gamma) + \Gamma - \Gamma_v$ und $\Gamma_v = \frac{\partial f(v)}{\partial v}$ wobei wie früher (ZS. f. Phys. **30**, 376, 1924; **37**, 304, 1926)

$$C(\Gamma) = \int_0^{\psi} \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_t \mathrm{d}\,\psi = A\,p_{t=0} \int_0^{\psi} \psi \left(\frac{\partial \beta}{\partial t}\right)_v \mathrm{d}\,\psi \quad \text{und} \quad \Gamma = -A\,p_{\psi=0} \text{ ist.}$$

Offenbar erscheint bei $c_v = c_v(t)$ notwendigerweise $C(\Gamma) = C(\Gamma_v) = 0$, weil dabei auf Grund des Auswahltheorems auch $\Gamma = \Gamma_v = 0$ ist. — [2]) W. Jacyna, ZS. f. Phys. **30**, 376, 1924.

Aber diese Theorie verfiel selbst in unüberwindliche Schwierigkeiten. Insbesondere erscheint bei Helium die Vorstellung über Kohäsionskraft im Lichte der Fortentwicklung der Thermodynamik vollständig unhaltbar. Die gegenwärtigen Messungen und Berechnungen lassen erkennen, daß die innere Energie des Heliums in ganz anderer Weise, als dies der alten Theorie nach zu erwarten ist, vom Volumen abhängt. Die innere Energie des Heliums *fällt* nämlich bei *isothermischer Ausdehnung* ab und *wächst* bei *Kompression*, so daß

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t < 0$$

ist, was sich im krassen Widerspruch zu der alten Theorie befindet, weil letztere fordert, daß stets $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t > 0$ sei.

Das Auswahltheorem weist aber darauf hin, daß wenigstens für Gase die Beziehung[1])

$$|C(\Gamma_v)| \geqslant |\Gamma_v|$$

besteht und folglich mit Rücksicht auf (1)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right) \simeq C(\Gamma_v) \tag{3}$$

ist. Die Gültigkeit der Gleichung (3) ist bekanntlich für Wasserdampf bestätigt[2]). Ferner ergeben im Laufe des letzten Jahrzehntes die Messungen

---

[1]) Statt dem früheren unrichtigen $C(\Gamma) \geqslant \Gamma$ (vgl. ZS. f. Phys. **30**, 376, 378, 1924 und **37**, 305, 1926). Im allgemeinen kann man bei $c_v = c_v(t, v)$ auf den Jacynaschen Nahwirkungsteil Γ von der gesamten Nahwirkung $C(\Gamma_v)$ nicht unmittelbar, sondern nur auf Grund der experimentellen Bestimmung der Größen $(\partial U/\partial v)_t$ und $(\partial c_v/\partial v)_t$ schließen. Die Nahwirkung Γ ist nämlich gemäß der Gleichung

$$\Gamma = -A\,p_{\psi=0} = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t - \int_0^{\psi} \left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_t \mathrm{d}\psi = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t - A\,p_{t=0} \int_0^{\psi} \psi \left(\frac{\partial \beta}{\partial t}\right)_v \mathrm{d}\psi = C(\Gamma_v) - C(\Gamma) + \Gamma_v$$

bestimmbar, wo $\beta = \dfrac{1}{p_{t=0}} \left(\dfrac{\partial p}{\partial t}\right)_v$ den Spannungskoeffizienten bedeutet. —

[2]) R. Eichelberg, Forschungsarbeiten, V. D. I., Heft 220, 1920; vgl. dazu W. Jacyna, S. Derewjankin, A. Obnorsky u. T. Parfentjew, ZS. f. Phys. **89**, 370; **90**, 331, 1934 u. a.

und Berechnungen, die von Holborn und Otto, Jacyna u. a.[1]) in dem Zeitraum 1925 bis 1929, sowie diejenigen, welche im letzten Jahre von Roebuck und Osterberg[2]) u. a. durchgeführt worden sind, daß im weiten Bereich der Zustände (etwa von — 73 bis 300° C für verschiedene Drucke von 1 bis 100 Atm.) die isothermische U-Änderung des Heliums wesentlich negativ erscheint und der Jacynaschen Näherungsformel[3])

$$C(\Gamma_v) = -0{,}001\,25\, p^2_{\text{Atm.}}\ (\text{cal}\, m^{-3}/\text{kg}) \qquad (4)$$

gemäß von 0 bis 500° C und von 10 bis 100 Atm. bestimmbar ist. Hiermit bestätigt sich von den beiden Ausdrücken, dem klassischen (2) und dem Jacynaschen (3), bei Helium nur der letztere, während der Ausdruck (2) der alten Theorie zu unlösbarem Widerspruche führt.

Neuerdings sind Versuche gemacht worden, diese Lücke der alten Theorie statistisch und quantentheoretisch auf Grund der ad hoc gemachten „Kollisionshypothese" auszufüllen[4]).

Dieser Hypothese gemäß ist, in Übereinstimmung mit unseren Ansichten, die oben erwähnte U-Änderung bei Helium keineswegs mit Hilfe der direkten Fernwirkung der Kohäsion (Γ_v), sondern durch die vorwiegende Nahwirkung $C(\Gamma_v)$ zu erklären. Letztere wird hiernach selbst als Energieanhäufung bei dem in *endlicher Zeit* verlaufenden Berührungsprozeß der zusammenstoßenden Moleküle bestimmt. Bemerkenswert ist, daß dies im wesentlichen mit dem innerballistischen Problem eng verknüpfte *mechanische Modell der $C(\Gamma_v)$-Wirkung* bei dem Bau der Zustandsgleichung überhaupt zur vollständigen Eliminierung der Γ_v-Wirkung aus der molekular theoretischen Betrachtung führen kann[5]).

Dennoch ist auch die Γ_v-Wirkung bei einigen Autoren, wenigstens in einigen bestimmten Fällen (z. B. bei Luft), noch beibehalten[6]). Wir müssen aber hier ausdrücklich betonen, daß, wenn auch eine von diesen beiden Konzeptionen oder noch irgendein anderes Modell der $C(\Gamma_v)$-Wirkung als richtig erwiesen wird, dies auf die von uns entwickelte Theorie ohne Einfluß ist. Ist doch die theoretische Berechtigung solcher Konstruktionen, sowie

---

[1]) L. Holborn u. J. Otto, ZS. f. Phys. **30**, 320, 1924; **33**, 1, 1925; **38**, 359, 1926; auch W. Heuse u. J. Otto, Ann. d. Phys. **2**, 1012, 1929 u. a. — [2]) J. R. Roebuck u. H. Osterberg, Phys. Rev. **43**, 60, 1933; **45**, 332, 1934 u. a. — [3]) W. Jacyna, Eigenschaften reeller Gase auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung (Mitteilung II). ZS. f. Phys. **92**, 204, 1934. — [4]) Siehe z. B. G. Schweickert, ZS. f. Phys. **90**, 355, 1934; auch J. R. Roebuck u. H. Osterberg, l. c. — [5]) G. Schweickert, l. c. — [6]) J. R. Roebuck u. a., l. c.

der Kollisionshypothese selbst, vom *thermodynamischen* Standpunkt aus, nur auf Grund des Jacynaschen Auswahltheorems möglich. Freilich scheint uns, daß die befriedigende Antwort auf die Frage nach der Natur der Dinge vielleicht in dem naiv-angenommenen Bilde des „universellen Substanzstückchens" von Epikur und Demokrit, vielmehr aber in neuen, mit den Entdeckungen und Ideenkreisen von C. V. Raman, L. de Broglie und E. Schrödinger verknüpften Ansichten zu suchen ist. Das Bedürfnis nach der Kollisionshypothese sowie nach ähnlichen Konstruktionen bei molekulartheoretischen Betrachtungen ist aber schon an und für sich ein direkter Hinweis auf die Unentbehrlichkeit des thermodynamischen Kriteriums und die Bewährtheit des Auswahltheorems bei dem Bau der Zustandsgleichung reeller Gase.

Leningrad, September 1934.

Bemerkungen zu der Arbeit von G. Schweikert: „Zur Theorie der Zustandsgleichung. I."[1]

Von **R. Becker** in Berlin.

(Eingegangen am 23. September 1934.)

In der genannten Arbeit ist nach Angabe des Verfassers (S. 372) *„eine fundamental neue Theorie der spezifischen Wärmen, insbesondere der Gase geschaffen worden, die sich ganz grundsätzlich von der bisher gültigen, aber ihrem ganzen Wesen nach durchaus unbefriedigenden Theorie unterscheidet. Diese neue Theorie wird trotz ihrer prinzipiellen Einfachheit den wirklichen Verhältnissen mit großer Genauigkeit gerecht und besitzt für die mechanische Wärmetheorie weittragende und grundlegende Bedeutung"*. Angesichts dieses Anspruchs muß gesagt werden, daß die Schweikertsche Theorie sich großenteils nur durch eine Reihe von groben und elementaren Fehlern von der bisher gültigen unterscheidet, und daß sie den wirklichen Verhältnissen viel weniger als die bisherige Theorie gerecht wird.

Betrachten wir zunächst den § 2 der genannten Arbeit, welcher die Theorie der spezifischen Wärme enthält. Wir beschränken uns dabei auf den idealen Gaszustand, da die dort gegebene zahlenmäßige Prüfung sich allein auf diesen Fall erstreckt; d. h. wir setzen überall die für die Abweichung vom idealen Zustand charakteristische Schweikertsche Größe k gleich 1. Nach Schweikert besteht die kinetische Energie der Moleküle lediglich in der Translationsenergie des Molekülschwerpunktes $\frac{1}{2} mc^2$. Demnach sollte man erwarten, daß seine Ergebnisse mit den experimentellen Werten der einatomigen Gase übereinstimmen. Trotzdem erhält er für c_v und c_p/c_v Werte, welche mit denen der zweiatomigen Gase nahe übereinstimmen. Das kommt in folgender Weise zustande: Bedeutet a die x-Komponente der Geschwindigkeit und n die Zahl der Moleküle im cm³, so ist bekanntlich $p = nm\overline{a^2}$, was seit vielen Jahrzehnten in vielen Lehrbüchern der Physik bewiesen wird[2]). Diese Gleichung ersetzt Schweikert (S. 362) durch $p = nm\overline{|a|}^2$, indem er statt des Mittelwertes des Quadrates das Quadrat des Mittels des Absolutbetrages schreibt. Zur Begründung gibt er an, der Druck sei proportional dem Produkt aus mittlerer Stoßzahl und mittlerer Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Fläche. Der Fehler in der Schweikertschen Druckberechnung besteht in folgendem: In seiner Gleichung S. 362

$$p \approx \sum_n m a_n = mN\bar{a}$$

[1]) G. Schweikert, ZS. f. Phys. **90**, 355, 1934. — [2]) Z. B. Cl. Schaefer, Lehrbuch der theoret. Physik II, 1. Teil, S. 328—330; G. Jäger, Handbuch der Physik IX, S. 345, 348.

ist die Summe über alle in einer Sekunde auftreffenden Moleküle auszuführen. Die so eingeführte Größe $\bar{a}$ bezieht sich also auf den Mittelwert aller *auftreffenden* Moleküle. In der nachfolgenden Gleichung (5), S. 363 wird aber nach Maxwell das Mittel über die im ganzen *vorhandenen* Moleküle gebildet. Die beiden Mittel sind nicht gleichwertig, weil schnellere Moleküle im Durchschnitt häufiger auf die Wand treffen als langsamere.

Nach der Maxwell-Verteilung ist aber $\overline{a^2} = \frac{\pi}{2}\overline{|a|}^2$. Infolgedessen tritt bei Schweikert für die kinetische Energie der Translation der Wert $E = \frac{3\pi}{4} RT$ an die Stelle des richtigen $E = \frac{3}{2} RT$. Dadurch wird

$$(c_v)_0 = \frac{3\pi}{4} R = 2{,}36\, R \quad \text{und} \quad \frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{4}{3\pi} = 1{,}42$$

in naher Übereinstimmung mit den bekannten Werten der zweiatomigen Gase N_2, O_2, H_2 (andere Gase werden in der Arbeit nicht zum Vergleich herangezogen). Der Wert von c_v wird nun (S. 369) noch in folgender Weise „verbessert": Aus $E = \frac{3\pi}{4} pv$ folgt unter Einführung des thermischen Spannungskoeffizienten α_p

$$c_v = \frac{3\pi}{4} \alpha_p\, p\, v,$$

wo α_p offenbar die Bedeutung $\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$, also für ideale Gase den Wert $1/T$ besitzt. Indem Schweikert dafür irrtümlich $1/T_0$ ($T_0 = 273^0$ K) setzt, erhält er

$$c_v = \frac{3\pi}{4} \frac{T}{T_0} R.$$

Für $t = 18^0$ C wird nun $\frac{3\pi}{4} \frac{T}{T_0}$ tatsächlich gleich 2,5, dem richtigen Wert für zweiatomige Gase! Schweikert bucht es als einen entscheidenden Erfolg, daß seine Theorie für diese eine Temperatur die an N_2 und O_2 beobachteten Werte richtig wiedergibt, ohne zu bemerken, daß c_v im Bereich von einigen 100^0 praktisch konstant ist, von einer Proportionalität mit T also nicht die Rede sein kann. Hätte Herr Schweikert andere als zweiatomige Gase oder auch andere Temperaturen als gerade 18^0 C zum Vergleich herangezogen, so würde er ein vollständiges Versagen seiner Formel konstatiert haben. Zu dem Wert $c_p/c_v = 1{,}42$ bemerkt Herr Schweikert ausdrücklich, daß dieser „von der Anzahl der Atome im Molekül gänzlich unabhängig" sei (S. 371). Bei dem Versuch, die Abweichungen der Edelgase von diesem Wert zu erklären, fügt er hinzu, daß ihm „*ein solch hoher Wert*

wie 1,66, *der von der bisherigen Theorie gefordert wird, unwahrscheinlich erscheint*" (S. 372). Herr Schweikert scheint übersehen zu haben, daß das Experiment bei *allen* einatomigen Gasen ausnahmslos den theoretisch geforderten Wert 1,66 auf 2% genau bestätigt. Ferner ist doch gerade bei c_p/c_v die Abhängigkeit von der Anzahl der Atome im Molekül rein experimentell ganz offenbar.

Es dürfte sich nach dem vorstehenden erübrigen, auf diejenigen Komplikationen einzugehen, welche nach Schweikert bei den realen Gasen (im Zustand größerer Verdichtung) in der Formel für die spezifische Wärme auftreten sollen.

Im ersten Paragraphen der Arbeit versucht Herr Schweikert die Ableitung einer Zustandsgleichung für reale Gase, indem er neben der üblichen Vorstellung einer bestimmten endlichen Ausdehnung der Moleküle die neue Annahme einführt, daß die Moleküle zwar bis zum Moment des Stoßes keinerlei Kräfte aufeinander ausüben, daß sie jedoch bei einem Zusammenstoß eine endliche Zeit τ_0 im Zustand der Berührung verharren. Von einer Kritik dieser befremdlichen Vorstellung möchte ich absehen, da eine experimentell prüfbare Zustandsgleichung von Herrn Schweikert überhaupt nicht angegeben wird. Unter Zustandsgleichung pflegt man in diesem Zusammenhang eine funktionelle Verknüpfung zwischen den *beobachtbaren* Größen p, V, T zu verstehen. Die in der Arbeit angegebenen Gleichungen enthalten aber noch explicit die Molekulargeschwindigkeit a, ohne daß über deren Abhängigkeit von den Größen p, V, T eindeutige Aussagen gemacht werden. Daher ist auch ein Vergleich mit der Erfahrung vorerst nicht möglich. (Die auf S. 368 eingeführte Größe R ist nach Angabe von Herrn Schweikert eine empirische Größe, welche nur im Grenzfall mit der üblichen Gaskonstanten identisch ist.) Die Behauptung des Herrn Schweikert, daß nach den von ihm durchgeführten Untersuchungen *„die Gesetzmäßigkeiten der Pulverumsetzungen deutlich und einwandfrei für die von ihm abgeleitete Form der Zustandsgleichung sprechen"*, ist außerdem deshalb irreführend, weil diese Messungen wegen der Kompliziertheit der chemischen und physikalischen Vorgänge sowie wegen der beschränkten Meßgenauigkeit völlig ungeeignet zu einer derartigen Prüfung sind.

Angesichts dieser Unzulänglichkeiten der Theorie von Herrn Schweikert ist die Behauptung, daß sie „den wirklichen Verhältnissen mit großer Genauigkeit gerecht wird", völlig unverständlich. Auch die angekündigte zweite Arbeit wird daran kaum etwas ändern können, wenn sie nicht den größten Teil der vorliegenden Arbeit widerrufen sollte.

Erwiderungen auf die Bemerkungen von R. Becker zu meiner Arbeit „Zur Theorie der Zustandsgleichung I".

Von **G. Schweikert** in Berlin-Charlottenburg.

(Eingegangen am 11. November 1934.)

Becker sieht sich wiederum, wie bereits vor kurzem in der „Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen", Heft 6, 1934 veranlaßt, meine neue Theorie der Zustandsgleichung und insbesondere die Theorie der spezifischen Wärmen anzugreifen und mit überlegener Geste abzutun. Er hat zwar nach Kenntnisnahme meiner ersten Erwiderung seine Kritik erheblich abgeändert, jedoch die Behauptung, daß meine „Theorie sich großenteils nur durch eine Reihe von groben und elementaren Fehlern von der bisher gültigen unterscheidet" unverändert gelassen. Ich werde daher im folgenden ausführlicher zeigen, daß die Kritik Beckers in keiner Weise den wirklichen, durch meine Theorie geschaffenen Tatsachen gerecht wird und nicht einen einzigen Fehler nachweist, sondern ihrerseits auf grundlegenden Irrtümern und Mißverständnissen beruht.

Für Becker ist offenkundig die bisher gültige Theorie des Äquipartitionsprinzips etwas Vollkommenes und Sicheres, durch die die wirklichen Zustände und Vorgänge genau beschrieben werden. Er scheint aber noch nie bemerkt zu haben, daß zwischen dieser Theorie und den experimentellen Tatsachen grundlegende und außerordentlich große Unterschiede bestehen, und daß die Theorie in sich große Schwierigkeiten aufweist.

Becker hat zunächst ganz richtig bemerkt, wie es ja auch in meiner Theorie ganz klar und offenkundig dargelegt ist, daß der wesentliche Unterschied zwischen meiner Theorie und der bisher gültigen und in allen Lehrbüchern zu findenden gaskinetischen Theorie darin besteht, daß nach meiner Theorie an Stelle des mittleren Komponentenquadrats ($\overline{a^2}$) das Quadrat ($\bar{a}^2$) der mittleren Geschwindigkeitskomponente der Moleküle tritt. Dieses beruht aber nicht auf irgendwelchen willkürlichen und fehlerhaften Annahmen, wie es nach den Darlegungen Beckers scheinen muß, sondern folgt streng und allgemein aus meiner neuen Theorie der Zustandsgleichung. Daß diese neue Theorie zu einem anderen Ergebnis, wie die bisher in den Lehrbüchern zu findende Theorie, die in ihren Grundlagen auf Clausius zurückgeht, führt, ist von mir streng begründet worden.

Becker behauptet nun im besonderen, daß der Fehler in meiner Druckberechnung gemäß der Gleichung: „$p \approx \sum m \cdot a_n = m \cdot N \cdot \bar{a}$ auf S. 362" meiner Arbeit, in der „die Summe über alle in einer Sekunde auf-

treffende Moleküle auszuführen" ist, darin bestehe, daß die so eingeführte Größe $\bar{a}$ sich auf den Mittelwert aller *auftreffenden* Moleküle bezieht, während das Maxwellsche Verteilungsgesetz den Mittelwert über die im ganzen *vorhandenen* Moleküle liefere. Diese beiden Mittel seien nicht gleichwertig, „weil schnellere Moleküle im Durchschnitt häufiger auf die Wand treffen als langsamere". Becker scheint nicht bemerkt zu haben, daß er durch diese Argumentation bereits die bisher gültige Theorie, daß der Druck proportional dem mittleren Komponentenquadrat sei, die er doch verteidigen will, aufgegeben und sich meiner Theorie, daß der Druck proportional dem Quadrat der mittleren Komponente sei, angeschlossen hat, denn seine Ausführungen besagen lediglich noch, daß die Geschwindigkeitsverteilung der gegen die Wandung stoßenden Moleküle eine andere als die dem Maxwellschen Gesetz entsprechende sei, das hingegen auch nach Ansicht Beckers für die im Volumen vorhandenen Moleküle Gültigkeit besitzen soll. Wenn dieses richtig wäre, so würde daraus nur folgen, daß der Faktor $2/3\,\pi$ in der Zustandsgleichung, der sich nach meiner Theorie aus dem Maxwellschen Verteilungsgesetz ergibt, durch einen anderen, von Becker unbestimmt gelassenen Zahlenfaktor ersetzt werden müßte. Ich habe bereits auf S. 372 meiner Arbeit darauf hingewiesen, daß eine Abweichung der wirklichen Verteilung der Molekulargeschwindigkeiten von dem Maxwellschen Gesetz eine Änderung des Zahlenfaktors in der Zustandsgleichung und damit eine Abweichung des Wertes c_p/c_v von dem von mir berechneten Wert 1,424 zur Folge haben würde. Daß nach der von Becker gegebenen Argumentation dieser Faktor aber entsprechend der bisherigen Theorie den Wert $^1/_3$ annehmen müßte, weil der Druck proportional dem mittleren Komponentenquadrat sei, ist in keiner Weise einzusehen. Diese in den Lehrbüchern zu findende Theorie, auf die Becker Bezug nimmt, beweist in dieser Hinsicht nichts. Diese Theorien folgen den zuerst von Clausius gegebenen Ableitungen, die noch vor Aufstellung des Maxwellschen Verteilungsgesetzes entwickelt worden sind. Demgemäß beweisen diese Theorien auf umständlichem und verwickeltem Wege zunächst nur, daß für den Spezialfall, daß alle Moleküle die gleiche Geschwindigkeit haben, im gleichmäßig ungeordneten Bewegungszustand das mittlere *Komponentenquadrat* gleich $^1/_3$ des Quadrats der Geschwindigkeit ist. Dieses ist aber eine einfache Tatsache, die sich viel allgemeiner und ganz streng in drei Zeilen beweisen läßt, wie ich auf S. 364 unten gezeigt habe. Wenn dann aber weiterhin das so gewonnene Resultat dadurch verallgemeinert wird, daß über beliebige, als vorhanden angenommene Geschwindigkeiten summiert und so das Quadrat der Geschwindigkeit

durch das mittlere Geschwindigkeitsquadrat ersetzt wird, so ist dieses doch nur dann zulässig, wenn das Gas aus einem Gemisch einer endlichen, wenn auch sehr großen Anzahl von Komponenten besteht, die je für sich die gleichen diskreten Geschwindigkeiten haben, und wenn vor allem die Moleküle dieser verschiedenen Bestandteile sich völlig unabhängig voneinander bewegen, während es doch gerade zum Wesen des Maxwellschen Verteilungsgesetzes gehört, daß die Moleküle eines beliebigen Gasvolumens, sofern es nur hinlänglich viel Moleküle enthält, ohne äußere Einwirkungen infolge der Stoßgesetze eine Geschwindigkeitsverteilung entsprechend dem Maxwellschen Gesetz annehmen. Durch meine Theorie ist — meines Wissens zum erstenmal — eine gaskinetische ganz allgemeine Ableitung der Zustandsgleichung gegeben worden, die unabhängig von jeder besonderen Annahme über die Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle ist und nur eine gleichmäßig ungeordnete Bewegung und Verteilung der Moleküle im Volumen voraussetzt.

In bezug auf die von Becker zitierte Gleichung: $p \approx \sum m a_n$ ist zu sagen, daß die kurzen Darlegungen auf S. 362 kein strenger Beweis dafür sein sollten, daß an die Stelle des mittleren Komponentenquadrats das Quadrat der mittleren Komponente treten müsse, sie sollten vielmehr nur kurz und übersichtlich den Sachverhalt erläutern. Ich habe einige Zeilen über diesen Ausführungen auf derselben S. 362 zu Beginn des § 2 meiner Theorie ausdrücklich gesagt: „Wie *aus der vorstehenden Ableitung der Zustandsgleichung* klar und eindeutig hervorgeht, ist die quadratische Größe a^2 auf der rechten Seite der Gleichung das Quadrat der mittleren Geschwindigkeitskomponente a der Moleküle" usw. In der strengen und allgemeinen Theorie des § 1 meiner Arbeit ist aber der Druck p durch die Gleichung dargestellt worden: $p = 2\frac{m}{o} \cdot \frac{a}{\tau}$, worin entsprechend den dort gegebenen ausführlichen Entwicklungen die Größe a zunächst die mittlere Komponente der in einer Elementarschicht längs der Fläche der Wand vorhandenen Moleküle und τ das mittlere Zeitintervall zwischen zwei aufeinanderfolgenden Molekülstößen gegen diese Fläche ist. Die oben wiedergegebene Argumentation Beckers würde also behaupten, daß die in der Nähe der Wandung vorhandenen Moleküle im Durchschnitt eine andere Geschwindigkeitsverteilung besitzen wie die übrigen Moleküle des Volumens, und zwar müßten insbesondere die Moleküle um so häufiger vorkommen, je größer ihre Geschwindigkeit ist. Ob Becker dieses wirklich behaupten will, bezweifle ich sehr. Es würde doch daraus u. a. auch folgen, daß so etwas wie eine Entmischung des Gases an der ruhenden Wand vor sich ginge und daß

die Temperatur des Gases unmittelbar an der Wandung wesentlich höher als in dem übrigen Volumen wäre!

Becker sieht sich zwar genötigt, die gute Übereinstimmung der aus meiner Theorie folgenden Werte für die Molekularwärme und das Verhältnis der spezifischen Wärmen der Gase N_2, O_2 und H_2 mit den experimentellen Werten anzuerkennen. Daß aber meine Theorie bei den anderen, nicht zweiatomigen Gasen und bei höheren Temperaturen vollständig versage, wie Becker behauptet, ist von ihm in keiner Weise bewiesen und widerspricht dem wahren Tatbestand. Eine prinzipielle Schwierigkeit bieten nur, wie auch klar in meiner Arbeit zum Ausdruck gebracht wurde, die spezifischen Wärmen der einatomigen Gase. Mehr möchte ich vorläufig über diesen Punkt nicht sagen.

Becker beanstandet im besonderen, daß ich in meiner Gleichung für die spezifische Wärme (c_v) bei konstantem Volumen der zweiatomigen Gase zur Berechnung des c_v-Wertes bei 18° C für den thermischen Spannungskoeffizienten α_p den Wert $1 : T_0 = 1/273$ eingesetzt habe, während er in Wirklichkeit den Wert $1 : T$ hat. Es ist richtig, daß diese Substitution der Bedeutung der von mir abgeleiteten Gleichung nicht streng entspricht. Jedoch ist die hierdurch bedingte Änderung des berechneten c_v-Wertes bei 18° C sehr gering (etwa 6%), und dieser Umstand ist ohne jede Bedeutung für die Zuverlässigkeit und den Wert meiner Theorie. Zudem habe ich zwischen den beiden Ausdrücken der in Betracht kommenden Gleichung (27), die einerseits α_p und andererseits $1/T_0$ enthalten, nur das Zeichen „$\sim$", nicht aber das „$=$"-Zeichen gesetzt. Eine Verallgemeinerung des so gewonnenen Ausdrucks auf beliebige Temperatur- und Druckbereiche, wie Becker es will, verbietet sich schon deshalb, weil diese Gleichung durch die angenäherte, ausdrücklich als nur bei normalen Temperaturen und Drucken zulässig erklärte Substitution von pv durch RT gewonnen ist. Für das wirklich ideale Gas ist auch gemäß meiner Theorie der Wert für die Molekularwärme $(c_v)_0$ gemäß Gleichung (23) auf S. 368 konstant und von der Temperatur unabhängig. Die realen zweiatomigen Gase verhalten sich aber in dieser Beziehung durchaus nicht wie ein ideales Gas. Genau wie die Abweichungen der c_v-Werte bei den anderen mehratomigen Gasen lassen sich auch hier diese Abweichungen gemäß der allgemeinen Gleichung (26) auf S. 369 dadurch erklären, daß der Wert von $\frac{1}{k}\left(\frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}T}\right)_v$ neben dem kleinen Wert α_p für eine genauere Rechnung nicht zu vernachlässigen ist.

Becker behauptet dann, daß „doch gerade bei c_p/c_v die Abhängigkeit von der Anzahl der Atome im Molekül rein experimentell ganz offenbar"

sei. Er scheint also noch nie bemerkt zu haben, daß diese Abhängigkeit nur eine ganz rohe und nur für einige Gase gültig ist (die Werte für einatomige Gase schließe ich vorerst aus meinen Betrachtungen aus) und in keiner Weise mit dem Äquipartitionsprinzip übereinstimmt, während viele mehratomige Gase überhaupt vollkommen aus der Gesetzmäßigkeit nach der Anzahl der Atome im Molekül herausfallen. So hat z. B. das zweiatomige Gas Cl_2 einen Wert: 1,32 bis 1,35 und ClJ sogar einen Wert von 1,31; das sind aber Werte, wie sie nach der bisherigen Theorie höchstens für dreiatomige Gase angenähert gelten könnten. Die dreiatomigen Gase CO_2 mit $c_p/c_v = 1{,}30$; N_2O mit 1,28 und SO_2 mit 1,26 liegen durchweg sehr erheblich unter dem theoretisch geforderten Wert von 1,33. Andererseits haben sehr viel höheratomige Gase wie NH_3 mit 1,30 oder CH_4 mit 1,30 und C_2H_4 mit 1,26 Werte des Verhältnisses der spezifischen Wärmen, die teils größer als die Werte der dreiatomigen Gase sind und sehr stark über den theoretisch geforderten Werten liegen. Wenn aber in ganz groben Zügen so etwas wie ein Gang mit der Anzahl der Atome im Molekül vorhanden ist, so hat das nicht in einem Äquipartitionsgesetz seine Ursache, sondern darin, daß mit zunehmender Atomzahl im Molekül *meistens* der Molekülradius (ϱ) und die Stoßdauer (τ_0) und damit die Abweichungen vom idealen Gasgesetz anwachsen. Daher müssen auch diejenigen mehratomigen Gase, die das sehr kleine Wasserstoffatom insbesondere in größerer Anzahl enthalten, besonders stark aus diesem Gang herausfallen, wie es auch wirklich ganz deutlich zutrifft. Ich verweise Becker noch besonders auf eine ausführliche Zusammenstellung der c_p/c_v-Werte in meiner Inaugural-Dissertation, S. 85, Leipzig 1915[1]). Dort sind insbesondere auch die Werte für Luft zusammengestellt, die im Laufe der Zeit u. a. von den größten Experimentatoren und Physikern nach den bekannten sechs verschiedenen Methoden durchgeführt sind. Diese Werte schwanken zwischen 1,427 und 1,302 (Kohlrausch). Wenn gegenüber diesem Sachverhalt Becker sagt, daß das „Experiment bei *allen einatomigen* Gasen ausnahmslos den theoretisch geforderten Wert 1,66 auf 2% genau bestätigt", so erlaube ich mir hinter die Zuverlässigkeit dieser gerade für die einatomigen Gase sehr schwierigen Bestimmungen ein Fragezeichen zu setzen. (Für Quecksilberdampf haben ja Kundt und Warburg sogar den genauen Wert 1,666 (drei Dezimalen) bei 275 bis 356° C bestimmt!). Demgegenüber ist es auffallend, daß für Luft gerade die ältesten c_p/c_v-Bestimmungen, die noch nicht mit der Theorie des Äquipartitionsprinzips belastet waren, folgende Werte geben:

[1]) Vgl. Ann. d. Phys. (4) **48**, 646, 1915.

1,425 Poisson, 1,421 Dulong; 1,425 Dreser; 1,420 Masson, 1,427 und 1,421 Assmann, die sehr genau mit dem von meiner Theorie für das ideale Gas geforderten Werte 1,424 übereinstimmen.

Zu den übrigen Ausführungen Beckers zum § 1 meiner Theorie ist gefolgendes zu sagen:

Die Größe R ist auf S. 368 von mir als *empirische* Konstante eingeführt worden, die zunächst nach der Erfahrung nur in dem Intervall von 0 bis 100° C bei normalem Druck sehr genau konstant ist. Welche Werte R in anderen Temperatur- und Druckbereichen bei den realen Gasen besitzt, darüber kann meine Theorie deshalb ohne weiteres nichts aussagen, weil dieses wesentlich und ausschließlich von der den experimentellen Messungen zugrunde liegenden Temperaturmessung und — -definition abhängt. Ich habe es daher absichtlich stets vermieden, bei der *allgemeinen Form* der Zustandsgleichung (18) den Temperaturbegriff einzuführen, diese Gleichung enthält ausschließlich den unzweideutigen und klaren Begriff der Geschwindigkeit der Moleküle[1]); daß meine Gleichung aber deshalb überhaupt nicht prüfbar sei, ist eine Verstellung des wahren Sachverhalts.

Daß endlich die Gesetzmäßigkeiten der Pulverumsetzung nach der Behauptung Beckers „völlig ungeeignet" zu einer Prüfung meiner Theorie seien, trifft gleichfalls nicht zu. Sowohl die Meßgenauigkeit, wie auch die Kenntnisse der physikalischen und chemischen Vorgänge reichen hierbei vollkommen aus, um zu einem sicheren Urteil zu kommen.

Die Explosionsvorgänge der Pulver sind sogar *besonders* zu einer Prüfung der Zustandsgleichung geeignet nicht allein, weil auf anderem Wege so hohe Temperaturen und Drucke nur sehr schwierig oder überhaupt nicht herzustellen sind, sondern besonders auch deswegen, weil es im Wesen des Explosionsvorganges liegt, daß während dieses Vorganges bei einem gegebenen Pulver in der Versuchsbombe die Molekulargeschwindigkeit der Gase in weitem Bereich unabhängig von der Ladedichte sehr genau konstant bleibt. Die Berechnung oder Bestimmung des Wertes der Temperatur der Gase ist daher hier für eine Prüfung der Zustandsgleichung hinsichtlich der Abhängigkeit von Druck und Volumen zunächst völlig nebensächlich.

Durch vorstehende ausführliche Darlegungen ist eingehend bewiesen, daß die Kritik Beckers völlig verfehlt ist und nicht einen einzigen Fehler in meiner Theorie nachgewiesen hat.

---

[1]) Über den Temperaturbegriff habe ich mich im übrigen bereits in der früheren Veröffentlichung in der eingangs genannten Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen, Heft 6, ausführlich mit Herrn Beckers Ansichten auseinandergesetzt.

Bemerkung zur vorstehenden Erwiderung.

Von **R. Becker** in Berlin.

(Eingegangen am 19. November 1934.)

Zu der vorstehenden Erwiderung möchte ich zunächst bemerken, daß ich meine Kritik an der Arbeit von G. Schweikert in vollem Umfang aufrechterhalte. Hinsichtlich des Auftretens von $\overline{a^2}$ in der Zustandsgleichung verweise ich nochmals auf die Lehr- und Handbuchliteratur, da ich den Lesern dieser Zeitschrift eine weitere Erörterung über diesen elementaren und an vielen Stellen ausführlich behandelten Gegenstand nicht zumuten möchte.

Zu den von Schweikert herangezogenen Zahlenwerten von c_p/c_v für Cl_2, N_2O und andere Moleküle ist allgemein zu sagen, daß man in jedem Falle prüfen muß, ob bei der gewählten Meßtemperatur bereits innere Atomschwingungen angeregt sind. In einem solchen Falle muß natürlich eine für das *starre* Molekül abgeleitete Formel versagen.

Bei Luft bestätigen (laut Landolt-Börnstein) alle neueren Messungen übereinstimmend den Wert 1,40 für c_p/c_v. Diese Tatsache führt Schweikert darauf zurück, daß die betreffenden Experimentatoren *„mit der Theorie des Äquipartitionsprinzips belastet waren"*.

Berlin, 18. November 1934.

Bemerkung zur vorstehenden Erwiderung.

Von **G. Schweikert** in Berlin-Charlottenburg.

(Eingegangen am 22. November 1934.)

Zu der vorstehenden Bemerkung möchte ich nur kurz darauf hinweisen, daß die ad hoc gemachte Hypothese der „Anregung innerer *Atom*schwingungen" natürlich nichts beweist. Zudem kann sie nicht *zugleich* die zu kleinen c_p/c_v-Werte für zwei -und dreiatomige Moleküle und die viel zu großen Werte für fünf- und sechsatomige Moleküle gegenüber den vom Äquipartitionsprinzip geforderten Werten erklären. Der letzte Satz Beckers enthält eine Verdrehung und Ausdeutung meiner Ausdrucksweise auf S. 687 (unten) meiner „Erwiderungen", wo nur ein Sachverhalt ausgedrückt ist.

Da andere sachliche Ausführungen fehlen, habe ich auf die Bemerkungen Beckers nichts mehr zu erwidern.

Bemerkung zu einer Arbeit von F. Jentzsch und H. Steps: „Die Winkelabhängigkeit des Brechungsindex bei Röntgenstrahlen".

Von **J. A. Prins** in Groningen.

(Eingegangen am 7. November 1934.)

In dieser Arbeit[1]) scheint mir folgende historische Betrachtung (S. 154) unrichtig zu sein:

„Von R. Foster[2]) wurde zuerst, später nochmals von J. A. Prins[3]) darauf aufmerksam gemacht, daß das Vernachlässigen der Absorption nicht richtig ist, sondern die Absorption berücksichtigt, also die Formeln der Metalloptik angewandt werden müssen. Leider sind seine Rechnungen nicht einwandfrei.... Von F. Jentzsch[4]) wurde die erste richtige Reflexionsformel aufgestellt".

Jeder der drei obigen Sätze scheint mir ein irriges Urteil zu enthalten:

1. Soviel ich weiß, ist die erste Publikation über diesen Gegenstand (in der sowohl die theoretische Herleitung der Reflexionsformel wie eine erste experimentelle Bestätigung vorkommt) von meiner Hand erschienen in Nature[5]), August 1927, also zwei Monate vor dem *Eingang* der Fosterschen Arbeiten [Oktober 1927 in Naturwissensch.[6]), November 1927 an Helv. Phys. Acta[7])]. Foster hätte also meine Arbeit erwähnen können, aber sie scheint ihm entgangen zu sein. Merkwürdiger ist es jedoch, daß nach so vielen Jahren, während welcher die erwähnte Arbeit öfters zitiert wurde, die Umstellung sich noch bei Jentzsch und anderen Autoren, z. B. Thibaud[8]) und Siegbahn (oben zitiert) findet.

2. Obwohl der zweite Satz des obigen Zitats wahrscheinlich auf Foster zielt, geht daraus doch in Verbindung mit dem dritten Satz hervor, daß auch meine Berechnungen als nicht einwandfrei betrachtet werden. Ich

---

[1]) F. Jentzsch u. H. Steps, ZS. f. Phys. **91**, 151, 1934. — [2]) R. Foster, Helv. Phys. Acta **1**, 20—46, 1927. — [3]) J. A. Prins, ZS. f. Phys. **47**, 479—498, 1928. — [4]) F. Jentzsch, Phys. ZS. **30**, 268—273, 1929; vgl. auch M. Siegbahn, Spektroskopie d. Röntgenstrahlen, 2. Aufl., S. 34 bis 36. — [5]) J. A. Prins, Nature **120**, 188, 1927. — [6]) R. Foster, Naturwissensch. **15**, 969, 1927. — [7]) Oben zitiert. — [8]) J. Thibaud, Journ. de phys. et le Radium **1**, 37, 1930.

möchte demgegenüber behaupten, daß das von mir (und von Foster) gemachte Einsetzen des (konstanten) komplexen Brechungsindex in die Fresnelschen Formeln in aller Strenge erlaubt ist. Um dies zu zeigen, übernimmt man die übliche elektromagnetische Herleitung der Fresnelschen Formeln, wobei jedoch (gemäß dem komplexen Werte von D/E) die „Fortpflanzungsgeschwindigkeit" im absorbierenden Medium komplex wird. Hierbei verlieren auch die „Richtungskosinusse" in diesem Medium ihre direkte Bedeutung. Dies alles beeinträchtigt jedoch keineswegs die formale Darstellung der Wellen und im besonderen bleibt die Herleitung der Reflexionsformel einwandfrei.

3. Die von F. Jentzsch gegebene Formel (oben zitiert) unterscheidet sich demgemäß allein in der Schreibweise von der meinigen (oder Fosterschen).

Berichtigung zu der Arbeit: „Bemerkungen zur Diracschen Theorie des Positrons“[1].

Von **W. Heisenberg** in Leipzig.

(Eingegangen am 5. November 1934.)

Die Herren Euler und Kockel haben mich freundlicherweise darauf aufmerksam gemacht, daß in den Gleichungen (59), (60) und (61) der oben genannten Arbeit ein Rechenfehler unterlaufen ist. Auf den rechten Seiten dieser Gleichungen muß noch, wie in Gleichung (56) angegeben ist, die Summation über die Spinindizes vorgenommen werden, was bei den Gliedern, die S_0 nicht enthalten, einfach eine Multiplikation mit dem Faktor 4 bedeutet. Ferner hat mich Herr Weisskopf darauf hingewiesen, daß die Schreibweise der Formel (68) irreführend ist. Man müßte sie vielleicht konsequenter

$$\sum_{\mathfrak{p}'+\mathfrak{p}''=\mathfrak{g}} \{|(-;M_{\mathfrak{g},e}|s_1|\mathfrak{p}',\mathfrak{p}'';M_{\mathfrak{g},e}-1)|^2-|(-;M_{\mathfrak{g},e}|s_1|\mathfrak{p}',\mathfrak{p}'';M_{\mathfrak{g},e}+1)|^2\}$$

schreiben. Herr Teller zeigte mir, daß auf S. 215, Zeile 9 das Wort „quadratisch“ durch „linear“ zu ersetzen ist. Schließlich bemerkte Herr Payne, daß die Bezeichnungen nicht genau denen der Diracschen Arbeit angepaßt und daß dadurch Fehler entstanden sind. In den rechten Seiten der Gleichungen (1), (12), (45) und den entsprechenden Ausdrücken in anderen Gleichungen, ferner in den $\alpha^{\lambda}_{k',k''}$ der Gleichungen (16) bis (21), (56), (58) sind die gestrichenen Größen mit den ungestrichenen zu vertauschen; im Ausdruck für s_λ [Gleichung (16)] und den Ausdrücken $V_n \Delta_n N'_n$, $N'_n \Delta_n V_n$ in Gleichung (53) muß das Vorzeichen geändert werden. Für diese Korrekturen möchte ich ihren Urhebern danken.

Die in der Arbeit abgeleiteten Resultate werden durch diese Verbesserungen nicht verändert.

---

[1]) ZS. f. Phys. **90**, 209, 1934.

Über die Neubildung und Dissoziation zweiatomiger Moleküle.

Von **Ragnar Rydberg** in Stockholm.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Oktober 1934.)

Es wird diskutiert, in welcher Weise der Zerfall von AlH mit den Bedingungen in der Lichtquelle zusammenhängt. Die Möglichkeiten zur Molekülbildung werden näher besprochen und zur Erklärung des Druckeffektes wird angenommen, daß die Neubildung bei hohem Druck zum Vorschein kommt.

§ 1. Einleitung. Die sogenannte Prädissoziation und damit zusammenhängende Fragen sind Gegenstand eines eingehenden Studiums gewesen, und eine umfassende Literatur ist schon darüber entstanden. Der Name Prädissoziation ist ein rein spektroskopischer Ausdruck, der hervorhebt, daß die Intensität innerhalb eines Bandenspektrums zwischen den verschiedenen Linien in einer Weise verteilt ist, die ganz bedeutend von derjenigen Verteilung abweicht, die zu erwarten wäre, wenn die innere Energie des Gases nach dem Maxwellschen Gesetz zwischen den Molekülen verteilt wäre. Anfangs wurde dies als eine interessante Eigentümlichkeit betrachtet, aber später wurden die Ursache, der molekulare Zerfall, klargelegt, und wir können jetzt dessen allumfassende Bedeutung bei den chemischen Reaktionen ahnen. Es soll jedoch schon hier gezeigt werden, daß der Begriff der Prädissoziation dazu neigt, eine allzu große Erweiterung zu erhalten. Was wir spektroskopisch beobachten, ist vielmals nichts anderes als eine höchst normale Dissoziation, welche auch eine Abweichung von der Maxwellschen Verteilung mit sich bringt.

Im folgenden werden einige mit den obengenannten Erscheinungen zusammenhängende Fragen eingehend behandelt, wobei als Ausgangspunkt ein besonders günstiger Fall, das violette Bandenspektrum des Aluminiumhydrides, genommen wird. Mörikofer[1]) beobachtete, daß diese Banden besonders eigentümliche Intensitätsvariationen zeigten, die von den Bedingungen in der Lichtquelle herrührten. Als Eriksson und Hulthén[2]) die Banden analysierten, wurden diese einem $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$-Übergange zugeschrieben, wo die letzten Linien in jeder Serie diffus waren. Bei diesen Aufnahmen wurde reiner Wasserstoff von 1 Atm. Druck in den zwischen Al-Elektroden brennenden Lichtbogen eingeführt. Bengtsson[3]) fand, daß in einem solchen Lichtbogen, der in einer Wasserstoffatmosphäre von nur einigen

[1]) W. Mörikofer, Dissertation Basel 1924. — [2]) G. Eriksson u. E. Hulthén, ZS. f. Phys. **34**, 775, 1925. — [3]) E. Bengtsson, ebenda **51**, 889, 1928.

Millimetern Hg-Druck brannte, dieselben Banden erhalten wurden, aber in diesem Falle wurden die von Eriksson und Hulthén beobachteten diffusen Linien vermißt. Die Einwirkung des Druckes auf das Aussehen der Banden wurde danach von Bengtsson und dem Verfasser[1]) untersucht. Dabei wurde gefunden, daß die Bandenserien bei niedrigem Wasserstoffdruck bei bestimmten Rotationsquantenzahlen schroff abgeschnitten sind, aber, wenn der Druck gesteigert wird, treten immer mehr Linien hervor, und bei normalem Druck erhalten die Banden das von Eriksson und Hulthén beschriebene Aussehen. Eine solche Änderung in dem Aussehen der Banden konnte nicht durch Änderung der Stromstärke des Lichtbogens erhalten werden. Während der letzten Jahre sind Untersuchungen von Holst und Hulthén[2]) ausgeführt, in denen der Wasserstoffkern des Aluminiumhydrids durch Deuterium ersetzt ist. Dies neue Molekül Al D weist ein ganz ähnliches Verhalten auf. Das Abbrechen der Banden geschieht jedoch bei ganz anderen Rotationsquantenzahlen als für Al H, was auf der Änderung des Trägheitsmomentes beruht. Im folgenden wird der Einfachheit halber nur Al H besprochen, weil die Gedankenweise als auch für Al D geltend ausgedehnt werden kann.

§ 2. Die Energieverhältnisse des Al H-*Moleküls.* Bevor wir weitergehen, um die Ursachen dieser Eigentümlichkeiten zu besprechen, müssen aber das Termschema und das potentielle Verhalten des Moleküls dargestellt werden. Nach Bengtsson und Hulthén sind die hier in Frage kommenden Elektronenzustände des Aluminiumhydrids mit einem Wasserstoffatome und einem Aluminiumatome, beide im Normalzustande ^2S bzw. ^2P aufgebaut. Die Dissoziationsenergie ist für den Normalzustand $^1\Sigma$ etwa 24000 cm^{-1} und für $^1\Pi$ etwa 1200 cm^{-1}. Eine Folge des bemerkenswert kleinen Wertes für $^1\Pi$ ist, daß nur zwei Kernschwingungsniveaus in diesem Elektronenzustande beobachtet werden konnten. Für Al D ist jedoch, wie zu erwarten war, noch ein Niveau erhalten. Dies Elektronenniveau ist also weniger stabil. Es ist auch dies unstabile Niveau, in dem der den Serienabbruch verursachende Zerfall vonstatten geht. In Fig. 1 ist ein Energieschema über die beobachteten Rotationsniveaus der beiden Kernschwingungsniveaus des $^1\Pi$-Zustandes aufgezeichnet. Als Ordinate ist (nach (Bengtsson-Knave) die totale Energie verwendet. Die Dissoziationsgrenze ist angegeben und die Niveaus, die nur bei höherem Drucke Linien aussenden, sind gestrichelt. Hieraus geht hervor, daß die Verhältnisse nicht so einfach sind, daß sämtliche bei niedrigem Druck verschwindende Niveaus

[1]) E. Bengtsson u. R. Rydberg, ZS. f. Phys. **59**, 540, 1930. — [2]) W. Holst u. E. Hulthén, Nature **133**, 496, 1934.

oberhalb der Dissoziationsgrenze liegen. Für eine nähere Untersuchung ist es deshalb notwendig, die Potentialkurven dieser Zustände zu konstruieren. Hier begegnet uns aber eine große Schwierigkeit. Auf Grund des kurzen und unregelmäßigen Verlaufs der Energiekurve ist es nicht möglich, die Nullpunktsenergie, d. h. den Abstand zwischen den niedrigsten Punkten der Kurve und dem ersten Kernschwingungsniveau mit einiger Sicherheit zu berechnen. Die Konstruktion ist jedoch in der gewöhnlichen Weise ausgeführt[1]) und ein passender Wert der Nullpunktsenergie ist durch mehrmalige Prüfung aufgesucht worden, bis eine innere Übereinstimmung der verschiedenen Niveaus erreicht ist. Nach dieser Methode ist die Kurve bis zu einem Kernabstand von etwa 2 Å konstruiert. Es ist aber doch möglich, den weiteren Verlauf der Kurve anzugeben. Das obengenannte verwaschene Aussehen der Linien muß von dem von Kronig[2]) beschriebenen Molekülzerfall durch Rotation verursacht sein, welcher Zerfall später von dem Verfasser in einer Arbeit über das Quecksilberhydrid untersucht worden ist[3]). Dieser Zerfall geschieht, wenn das Molekül durch Rotation so viel Energie aufgenommen hat, daß es sich energetisch oberhalb der Dissoziationsgrenze eines nicht rotierenden Moleküls befindet. Die beiden Atome werden dann durch eine Potentialschwelle zusammengehalten, die aber durchbrochen werden kann, wobei das Molekül unter Abgabe von Energie zerfällt. Durch den Zerfall wird die Lebensdauer des Moleküls vermindert, was sich in einer Ausbreitung der Spektrallinien zeigt. Der Zusammenhang zwischen der Linienbreite und der Größe der Schwelle ist von Kronig gegeben:

Fig. 1.

$$\Delta E = \frac{h\nu}{4\pi} e^{-\beta_j} \tag{1}$$

$$\beta_j = \frac{4\pi}{h} \oint \sqrt{2\mu (V_j(r) - E)}\, \mathrm{d}r.$$

Aus den spektroskopisch bekannten Werten der Linienbreite kann man sich jetzt mit Hilfe von (1) eine Auffassung über den Verlauf der Kurve bilden.

[1]) R. Rydberg, ZS. f. Phys. **73**, 376, 1931. — [2]) R. de L. Kronig, ebenda **62**, 300, 1930. — [3]) R. Rydberg, ebenda **80**, 514, 1933.

Dies kann durch ein ganz entgegengesetztes Verfahren als das, welches in dem ähnlichen Falle bei Hg H zu Verwendung kam, durchgeführt werden. Eine vorläufige Untersuchung[1]) lieferte das überraschende Ergebnis, daß auch die Potentialkurve für das nicht rotierende Molekül mit einer Potentialschwelle, wie aus Fig. 2 hervorgeht, versehen zu sein scheint. Für diese Berechnung wurden Werte der Linienbreite verwendet, die durch Messungen bei großer Dispersion (bis 0,6 Å/mm) erhalten wurden (Tabelle 1). Es ist jedoch sehr schwer, Selbstabsorption in der Lichtquelle zu vermeiden. Die zu der Messung verwendeten Platten sind deshalb bei niedriger Stromstärke aufgenommen. Aber auch in diesem Falle ist es unsicher, ob Absorption vermieden werden konnte. Die Messungen konnten bei der Prüfung der Größe der Schwelle auch nicht in gute Übereinstimmung miteinander gebracht werden. Das Ergebnis kann deshalb nicht als zuverlässig betrachtet werden. Der allgemeine Eindruck der durchgeführten Konstruktion ist jedoch, daß es ganz sicher gelingen wird, die Potentialkurve in der angegebenen Weise aufzubauen. Als eine gute Arbeitshypothese können wir annehmen, daß die Rotationsniveaus in dem $^1\Pi$-Zustande sich in der folgenden Weise verteilen: von denjenigen, die dem Kernschwingungsniveau $v = 0$ angehören, liegen die Rotationsniveaus $j = 0 - 14$ unterhalb und $j = 15 - 23$ oberhalb der Dissoziationsgrenze. Für $v = 1$ sind die entsprechenden Werte $j = 0 - 7$ bzw. $j = 8 - 13$. Für $v = 0$ liegen zwei Niveaus oberhalb der Dissoziationsgrenze, welche auch bei niedrigen Drucken Linien emittieren. Aus der Konstruktion geht hervor, daß die Schwellen für diese zwei Niveaus groß genug werden können, um den Zerfall ganz und gar zu verhindern. Die mittlere Lebensdauer eines stabilen Niveaus dürfte in Übereinstimmung mit Messungen an anderen Molekülen auf etwa 10^{-8} sec geschätzt werden. Ein Vergleich zeigt, daß die Herabsetzung der Lebensdauer in den höheren Rotationsniveaus durch den Zerfall sehr beträchtlich ist und die Strahlung von diesen Zuständen kann deshalb ganz ausgelöscht werden.

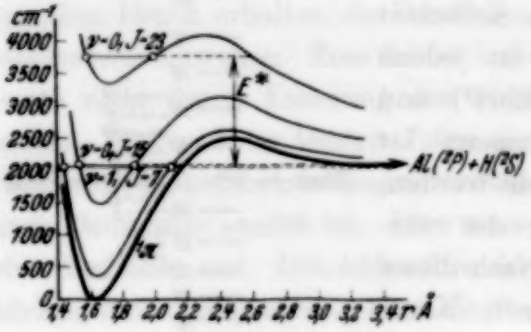


Fig. 2.

[1]) E. Hulthén u. R. Rydberg, Nature **131**. 470, 1933.

Tabelle 1.

$v=0$			$v=1$		
j	$\Delta\nu$ cm^{-1}	τ sec	j	$\Delta\nu$ cm^{-1}	τ sec
21	0,5	$1{,}2 \cdot 10^{-11}$	9	0,1	$5{,}3 \cdot 10^{-11}$
22	1,8	$3 \cdot 10^{-12}$	10	0,5	$1{,}0 \cdot 10^{-11}$
23	6,3	$8 \cdot 10^{-13}$	11	1,6	$3{,}3 \cdot 10^{-12}$
			12	4	$1{,}3 \cdot 10^{-12}$
			13	9	$6 \cdot 10^{-13}$
			14	19	$3 \cdot 10^{-13}$

§ 3. Die Voraussetzungen der Moleküldissoziation. Aus der obigen allgemeinen Übersicht geht hervor, daß ein Zerfall stattfinden kann, aber damit ist nicht alles erklärt. Woher kommen die zerfallenden Moleküle? Wir wollen deshalb die Verhältnisse in einem Lichtbogen näher studieren. Dort muß eine Reaktion zwischen Aluminium und Wasserstoff vonstatten gehen, die wir schreiben können

$$2\,\mathrm{Al} + \mathrm{H_2} = 2\,\mathrm{AlH}.$$

Da die Dissoziationsenergie des Wasserstoffs 100 kcal und der entsprechende Wert für Al H 70 kcal ist und die Dampfbildungswärme des Metalles etwa 80 kcal beträgt, so wird aus dem Massenwirkungsgesetz (MWG.) folgende Gleichgewichtsbedingung erhalten:

$$\frac{P^2_{\mathrm{AlH}}}{P_{\mathrm{H_2}}} \sim e^{-\frac{120}{RT}}. \tag{2}$$

In der hier nach Farkas[1]) wiedergegebenen Gleichung sind einige für die Gleichgewichtsverschiebung weniger bedeutende Faktoren ausgelassen. Farkas Berechnungen gelten für einen Kohlenrohrofen, und da wir jetzt die Verhältnisse in einem Lichtbogen betrachten wollen, müssen die Rechnungen in Übereinstimmung hiermit verändert werden. In (2) wird vorausgesetzt, daß der Al-Dampf gesättigt ist. In einem Lichtbogen mit seinen hohen Temperaturen kann dies nicht der Fall sein, weshalb wir damit rechnen müssen, daß Al dort als ein einatomiges Gas vorkommt. Die Dampfbildungswärme des Metalles fällt dann in der Reaktionswärme weg und wir erhalten für das Gleichgewicht

$$\frac{P^2_{\mathrm{AlH}}}{P^2_{\mathrm{Al}} \cdot P_{\mathrm{H_2}}} \sim e^{+\frac{40}{RT}}. \tag{3}$$

Hier wird eine positive Potenz erhalten, was bedeutet, daß der Partialdruck (P_{AlH}) des AlH bei steigender Temperatur vermindert wird. Die Tempe-

[1]) L. Farkas, ZS. f. Phys. **70**, 733, 1931.

raturverteilung in einem Lichtbogen wird in Fig. 3a als Funktion des Abstandes vom Bogenzentrum schematisch wiedergegeben. Der durch die entsprechende Temperatur bedingte Gleichgewichtsdruck (P_{AlH}) für AlH ist in Fig. 3b dargestellt. Im Zentrum des Bogens ist P_{AlH} niedrig, aber steigt gemäß Formel (3) nach außen hin, da die Temperatur fällt. In den äußeren Teilen des Bogens sinkt die Temperatur so tief, daß Al-Dampf seinen Sättigungsdruck erreicht, und P_{AlH} sinkt dann nach außen gemäß Formel (2). Ein Lichtbogen, in dem Al und H_2 in genügenden Mengen vorhanden ist, wird also wie von einem Mantel umgeben, in dem AlH besonders reich vorhanden ist.

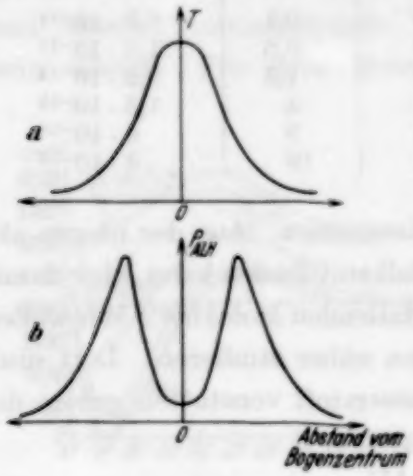


Fig. 3.

Daß die Verteilung im Bogen mit der in Fig. 3b dargestellten übereinstimmt, konnte für die niedrigen Gasdrucke, wo der Serienabbruch entsteht, nicht bewiesen werden. Daß diese Verteilung bei höherem Druck gilt, konnte dagegen mit einer Apparateaufstellung wie in Fig. 4 wiedergegeben ist, gezeigt werden. Von der positiven Elektrode in einem Kohlelichtbogen kommt kontinuierliches Licht, das durch eine Linse in einen in Wasserstoff befindlichen, zwischen C—Al-Elektroden brennenden Lichtbogen geworfen wird. Dieser Lichtbogen wird auf den Spalt eines Spektrographen fokussiert,

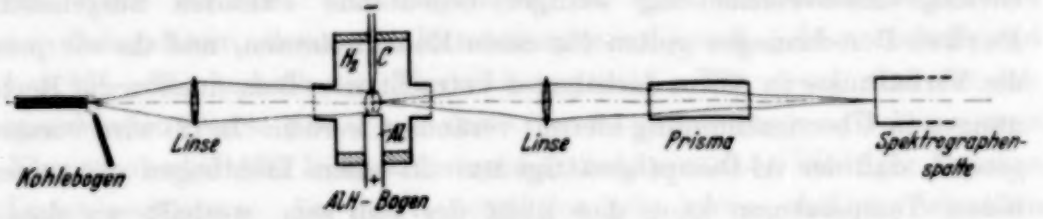


Fig. 4.

aber bevor das Licht diesen erreicht, passiert es ein Prisma, das die Bildebene um 90° dreht. Hierdurch wird ein Absorptionsspektrum des AlH in einem Querschnitt des Bogens erhalten. Der Wasserstoffdruck im Bogen muß 1 Atm. betragen, damit genügend starke Absorption erhalten werden kann. Die Stromstärke im C—Al-Bogen war etwa 8 Amp. Ein solcher Bogen gibt in etwa 1,5 Minuten mit dem benutzten Spektrograph (5 Å/mm) ein Emissionsspektrum mit genügender Schwärzung der Platte. Um den Einfluß dieser AlH-Emission zu vermeiden, war es notwendig, die Expo-

sitionszeit bei den Absorptionsaufnahmen so niedrig wie nur möglich zu halten. Bei einer Stromstärke im Kohlelichtbogen von etwa 50 Amp. war eine Expositionszeit von 2 sec notwendig, um ein kontinuierliches Spektrum zu bekommen. Fig. 5a und b stellt zwei Absorptionsaufnahmen mit verschiedenen Expositionszeiten und (Fig. 5c) eine Emissionsaufnahme dar, welche sämtlich ohne irgendeine Veränderung der Aufstellung ausgeführt wurden, weshalb die drei Aufnahmen für einen Vergleich geeignet sind. Die

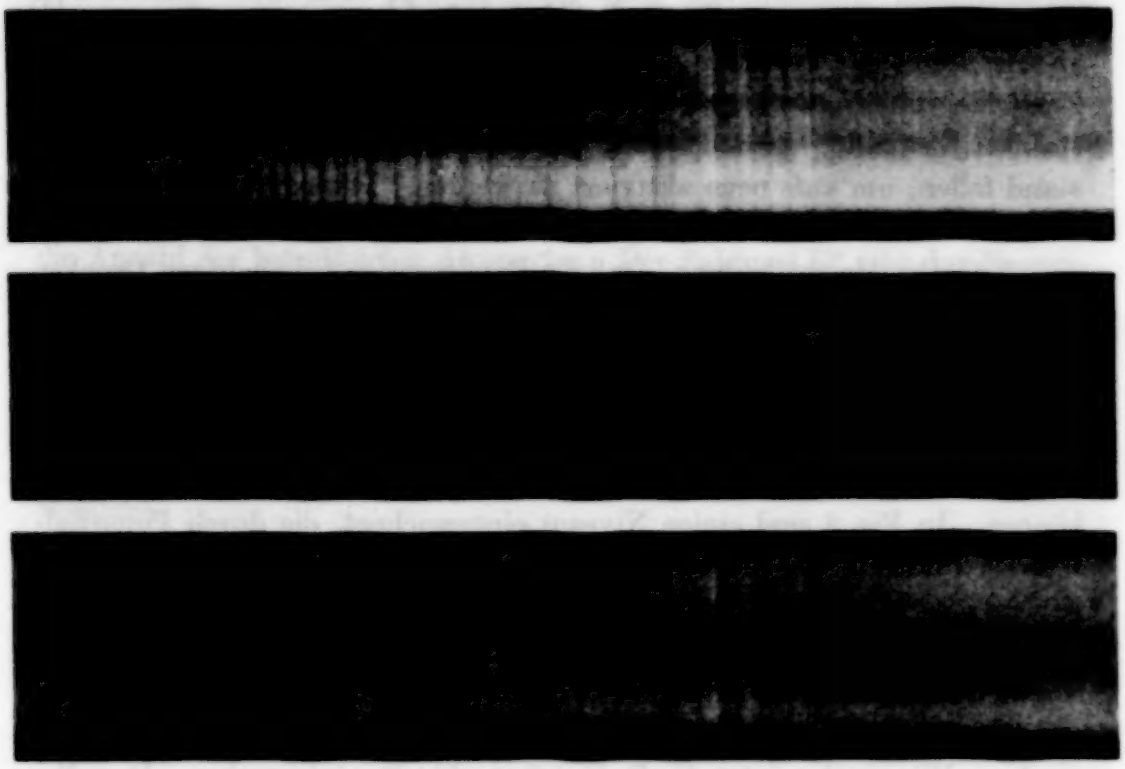


Fig. 5.

Breite des kontinuierlichen Strahlenbündels war beim Durchgang des AlH-Dampfes etwa 35 mm. Es ist zu ersehen, daß die Absorption fast über das ganze Gebiet ausgedehnt ist. Die Intensität der Absorptionslinien ist eher am stärksten an dem oberen und unteren Ende als in der Mitte, was mit der angegebenen zylindrischen Verteilung übereinstimmt. Die Emission ist dagegen auf ein kleines Gebiet in der Mitte des Bogens beschränkt. Die Aufnahmen sind, wie gesagt, bei hohem Drucke gemacht, aber nichts widerspricht der Annahme, daß diese Verteilung auch bei niedrigem Drucke gilt.

Bei einer solchen Verteilung des AlH-Dampfes kann ein statisches Gleichgewicht nicht erhalten werden, sondern die verschiedenen Gase streben danach, sich miteinander zu mischen. Wenn der Gesamtdruck in der

Lichtquelle niedrig ist, wird die innere Reibung des Gases in demselben Verhältnis klein und der AlH-Dampf wird schnell verteilt, wobei ein Teil in das heißere Gebiet des Lichtbogens kommt. Die Anreicherung wird deshalb dort zu groß, weshalb die Reaktion zu einer Dissoziation verlaufen muß. In dem einströmenden Gase sind die Moleküle auf ziemlich energiearme Zustände verteilt. Wenn jetzt die Temperatur gesteigert wird, werden diese Moleküle nach Maxwells Verteilungsgesetz

$$N_j = N_0 (2j+1)\, e^{-\frac{E}{kT}} \tag{4}$$

in energiereichere Zustände gehoben. Einige kommen dabei in die instabilen Zustände von $^1\Pi$, wo sie zerfallen, während dagegen diejenigen, die zu den stabilen Zuständen gehoben sind, durch Strahlung in einen niedrigen Zustand fallen, um aufs neue aktiviert zu werden. Das emittierte Spektrum muß dann ein Aussehen mit abgebrochenen Serien erhalten.

§ 4. Die Molekülbildung. Daß die Bandenserien bei niedrigen Drucken durch Zerfall der Moleküle abgebrochen werden, ist verständlich. Es ist aber schwerer zu erklären, wie dieser Abbruch durch einen gesteigerten Wasserstoffdruck gehoben wird. Vor etwa einem Jahre deuteten Prof. Hulthén und der Verfasser (l. c.) an, daß dann eine erhöhte Neubildung der Moleküle stattfinden kann und daß die Niveaus dadurch besetzt werden können. In Fig. 2 sind einige Niveaus eingezeichnet, die durch Potentialschwellen nach außen hin abgegrenzt sind. Ein Molekül, das sich z. B. im Niveau $j = 23$ befindet, zerfällt unter Abgabe der Energie E^*. Dann muß aber auch das Gegenteil möglich sein, d. h. daß zwei Atome die zusammenstoßen und dabei die Potentialkurve für $j = 23$ verfolgen, die Schwelle von außen nach innen hin durchdringen und folglich zu einem Moleküle vereinigt werden. Wir werden jetzt die Bedingungen hierfür untersuchen. Dasselbe Problem entsteht in der Kernphysik bei Beschießung mit α-Partikeln und dergleichen und ist von Gamow[1]) behandelt worden. Er findet, daß, wenn die relative Energie des Stoßes mit der des zu bildenden Moleküles übereinstimmt, die Durchdringungswahrscheinlichkeit gleich Eins wird. Es wird jedoch vorausgesetzt, daß nicht nur die Energie E^*, sondern auch das Moment des Stoßes die richtigen Werte haben. Wenn wir die Berechnung für ein Molekül mit der Rotationsquantenzahl j ausführen, erhalten wir die Bedingung

$$M = j \cdot \frac{h}{2\pi} = \mu \cdot v_r \cdot p; \quad E = \frac{1}{2}\mu \cdot v_r^2, \tag{5}$$

[1]) G. Gamow, Der Bau des Atomkerns und die Radioaktivität. Leipzig 1932.

wo μ die relative Masse, v_r die relative Geschwindigkeit und p der Radius der Stoßfläche ist. Die effektive Stoßfläche beim Stoße wird also

$$a = 2\pi p \, \mathrm{d}p = \frac{h^2 j d_j}{4\pi \mu E^*}. \tag{6}$$

Hier ist d_j gleich Eins zu setzen. Bei der Berechnung solcher Stöße innerhalb des Gases haben wir nun zu berücksichtigen, daß nur diejenigen Stöße mitgerechnet werden, bei denen die relative Energie den Betrag E^* erhält. Diese Berechnung wird ohne Schwierigkeit nach gewöhnlichen gaskinetischen Methoden ausgeführt, weshalb es unnötig sein dürfte, hier darauf einzugehen. Das Ergebnis ist, daß die Stoßzahl γ_j folgenden Wert erhält

$$\gamma_j = \frac{h^2}{(2\pi \mu k T)^{3/2}} \cdot n_1 n_2 \cdot j e^{-\frac{E^*}{kT}} \mathrm{d}E^*, \tag{7}$$

wo auch die begrenzte Stoßfläche eingerechnet ist. n_1 und n_2 bezeichnen die Anzahl der betreffenden Atomarten. Der Faktor $\mathrm{d}E^*$ gibt das Energieintervall an, innerhalb welchem der Stoß geschehen muß. Dies muß von derselben Größenordnung sein wie die Schärfe des Rotationsniveaus in dem gebildeten Molekül, die gemäß (1) aus der Linienbreite erhalten wird. Wenn wir jetzt noch berücksichtigen, daß die Durchdringungswahrscheinlichkeit Eins ist, so erhalten wir für die in der Sekunde neugebildete Anzahl Moleküle

$$d N_j' \sim \frac{\nu \cdot h^3}{(2\pi \mu h T)^{3/2} \cdot 4\pi} n_1 n_2 j e^{-\frac{E^*}{kT}} e^{-\beta j}. \tag{8}$$

Es muß darauf hingewiesen werden, daß E^* teils die relative Energie zwischen den freien Atomen bedeutet, teils wenn es sich auf das Molekül bezieht, die Höhe oberhalb der Dissoziationsgrenze. In einem gewissen Kernschwingungszustand ist also die Molekülbildung am kleinsten für die Niveaus, wo E^* klein ist, denn dort ist $e^{-\beta j}$ sehr klein. Für höhere Niveaus wird $e^{-\beta j}$ größer, um in dem kontinuierlichen Gebiet Eins zu werden. Das beweist, daß die Neubildung oberhalb des kontinuierlichen Gebietes z. B. durch Dreikörperstoß oder Katalyse stattfindet.

§ 5. Das Massenwirkungsgesetz. Gleichzeitig mit der Neubildung zerfällt auch ein Teil des Molekülvorrats im Niveau j. Wenn die Anzahl der Moleküle des Niveaus N_j ist, zerfällt eine gewisse Anzahl $\mathrm{d}N_j$

$$\mathrm{d}N_j = N_j \cdot \nu \cdot e^{-\beta j}.$$

Wenn chemisches Gleichgewicht herrschend ist, muß die Anzahl neugebildeter Moleküle gleich der Anzahl der zerfallender sein. Wir erhalten aus (6) und (7)

$$N_j \sim \frac{h^3}{(2\pi \cdot \mu \cdot k \cdot T)^{3/2} 4\pi} n_1 n_2 j e^{-\frac{E^*}{kT}}. \tag{9}$$

Die Gleichung (8) entspricht dem MWG., gilt dabei aber nur für ein Energieniveau[1]). Die Anzahl der Moleküle N_j des unstabilen Niveaus korrespondiert in gewöhnlicher Weise nach Fig. 4 mit den Besetzungszahlen der übrigen Niveaus. Aus (4) und (9) erhalten wir, wenn wir die Aussage über den Faktor j und die Beziehung $E - E^* = D$ berücksichtigen, wo D die Dissoziationsenergie ist,

$$\frac{N_0}{n_1 n_2} \sim \frac{1}{(\pi \mu h T)^{3/2} 4\pi} \cdot e^{+\frac{D^*}{kT}}; \tag{10}$$

hier erkennen wir ohne Schwierigkeit das MWG.

Mit Hilfe von Formel (8) sollte die Berechnung des chemischen Gleichgewichts durch Summation für alle möglichen Energieniveaus direkt möglich sein. Aber das setzt eine eingehende Kenntnis über das Spektrum der teilnehmenden Moleküle voraus, und dafür dürfte noch in keinem Falle eine genügende Analyse vorhanden sein. Viele interessante Tatsachen könnten mit Hilfe von (8) erörtert werden. Die Absicht der vorliegenden Arbeit ist jedoch eine andere. Einen Umstand wollen wir aber noch besprechen. Bei kürzlich vorgenommenen Untersuchungen über die Spektren von Hydriden und Deutrieden ist von mehreren Seiten darauf hingewiesen worden, daß die Spektren der Deutriden immer eine geringere Intensität aufweisen als sie scheinbar dem Prozentsatz des Deuteriums in dem Gasgemisch entspricht. Dies Verhalten scheint um so mehr eigentümlich, weil ja sowohl die Hydride wie auch die Deutride dieselben chemischen Eigenschaften haben sollten. Nach Gleichung (10) übt jedoch die reduzierte Masse einen Einfluß auf die Reaktion zum Vorteil des Hydrids aus.

§ 6. Die Erklärung des Druckeffektes. In dem hier besprochenen Lichtbogen hat der Wasserstoff eine zweifache Einwirkung. Die innere Reibung wird nämlich größer bei gesteigertem Gasdruck, und dies bringt es mit sich, daß der AlH-Dampf nicht so schnell in die heißen Teile des Bogens hineingeführt wird. Weiter wird die Stoßzahl des Dampfes gesteigert, was für diesen Fall näher von Stenvinkel[2]) besprochen ist, so daß ein Ausgleich in der Richtung gegen den von dem MWG. verlangten Wert schneller erhalten wird. Die Dissoziation geschieht also mehr kontinuierlich in dem Gasstrome, weshalb der Unterschied zwischen dem wirklichen und dem erlaubten AlH-Druck nicht ebenso groß wird wie bei niedrigem Drucke. Die nach Formel (6) stattfindende Molekülbildung reicht deshalb aus, um die zerfallenden Moleküke wenigstens teilweise zu ersetzen.

[1]) Wie mir Herr G. Müller freundlichst mitgeteilt hat, ergibt eine einfache thermodynamische Betrachtung ein Resultat, das sich von dieser Formel nur um einen Faktor 4π unterscheidet, wobei gleichzeitig j durch $j + {}^1/_2$ zu ersetzen ist. — [2]) G. Stenvinkel, ZS. f. Phys. **62**, 201, 1930.

Ein Versuch, diesen Gedankengang zu veranschaulichen, ist in Fig. 6 gemacht, wobei $^1\Pi$. $v = 0$ dem schematischen Beispiel zugrunde liegt. Als Abszisse wird die Rotationsenergie verwendet und als Ordinate die Prozentzahl Moleküle in einer logarithmischen Skale. Wenn diesem Elektronenzustand von einem anderen Elektronenzustand Moleküle zugeführt werden, so werden die stabilen Niveaus $j = 0 - 14$ nach einem kleinen Zeitmoment eine der Zufuhr entsprechende Anzahl Moleküle aufzeigen. In den instabilen Zuständen ist dagegen die Anzahl, der kürzeren Lebensdauer entsprechend, gesunken. In Fig. 6 sind die ausgezogenen Linien, welche die Anzahl der Moleküle angeben, aus der Lebensdauer berechnet. Bei spektroskopischer Beobachtung der Emission dieser Niveaus wird bei normaler Expositionszeit genügend gute Intensität von sämtlichen stabilen Niveaus und außerdem von $J = 15$, 16 und 17 erhalten, wenn auch mit abnehmender Intensität für die letztgenannten. In Niveaus mit höheren Zahlen ist die Anzahl der Moleküle nicht genügend groß, um eine Schwärzung der Platten zu erhalten. Diese Schwärzungsgrenze ist in Fig. 6 angezeigt. Diese Intensitätsverteilung wird also für den Fall erhalten, daß keine Neubildung der Moleküle stattfindet. Die Abkürzung der Ordinaten für die instabilen Niveaus gibt an, wieviele Moleküle zerfallen sind. Wenn jetzt nach Formel (8) der Wasserstoffdruck und die übrigen Verhältnisse z. B. 99% Wiedervereinigung erlauben, wird die Anzahl der Moleküle in diesen Niveaus wie es die Figur angibt. In diesem Falle werden eine große Anzahl Niveaus oberhalb der beobachtbaren Grenze liegen. 99,9% Wiedervereinigung scheint einem Wasserstoffdruck von $^1/_2$ Atm. zu entsprechen, wie beim groben Vergleich mit den von Bengtsson und Verfasser veröffentlichten Photogrammen erhalten wird.

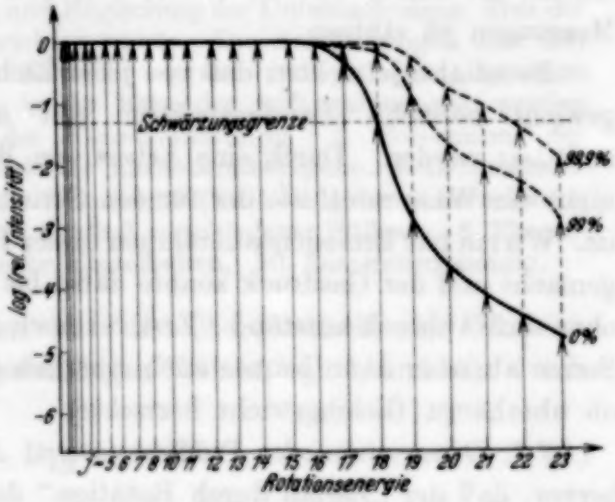


Fig. 6.

Die obige Darstellung macht zwar den Verlauf verständlich, aber die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist nur eine qualitative. Eine quantitative Prüfung dieser Verhältnisse ist ein sehr heikles Problem, weil die hier vorhandenen Fälle kein Gleichgewicht aufzeigen.

Zwar könnten Intensitätsmessungen veröffentlicht werden, aber damit diese einen Beweiswert haben könnten, muß zuerst die Übergangswahrscheinlichkeit innerhalb der Bandenserien ermittelt werden, eine Arbeit, die nicht ohne weiteres gemacht werden kann. Außerdem kann man in einem Lichtbogen niemals Emission von einem Gebiet mit bestimmter Temperatur erhalten. Es schien deshalb besser, sich nicht auf diese nicht einwandfreien Messungen zu stützen.

Es ist also jetzt klar, daß von jeder Lichtquelle, wo chemisches Gleichgewicht herrscht, Bandenspektren mit normaler Intensitätsverteilung emittiert werden. Durch eine Arbeit von Wurm[1]) wird bestätigt, daß es nicht der Wasserstoff ist, der für den Serienabbruch bei AlH entscheidend ist. Wurm hat Emissionsaufnahmen dieser Banden in einem Kohlerohrofen gemacht und der Gasdruck konnte dabei bis auf 1 mm Hg gesenkt werden, ohne daß Abbruch entstand. Erst bei noch niedrigeren Drucken rissen die Serien ab, aber dann konnte auch ernstlich die Frage aufgeworfen werden, ob überhaupt Gleichgewicht herrschte.

§ 7. Dissoziation oder Prädissoziation. Aus dem früher Gesagten geht hervor, daß der „Zerfall durch Rotation" der normale Weg für die Dissoziation der Moleküle sein dürfte. Die hierfür erforderlichen Potentialschwellen müssen für jeden Rotationszustand ausgebildet sein, und es ist dann eine andere Frage, ob dies spektroskopisch beobachtbar ist oder nicht.

Ein Fall, in dem die Bezeichnung Prädissoziation berechtigt ist, scheint CaH aufzuzeigen. Der Zerfall wird dort durch ein das in Frage stehende Niveau schneidendes Elektronenniveau ermöglicht. Der auch bei CaH beobachtete Druckeffekt wird ganz analog dem bis AlH erklärt.

Auch für N_2 sind Beobachtungen gemacht, daß eine Drucksteigerung gewisse, sonst verschwundene Serien wieder entstehen läßt. Ohne die umfangreiche Literatur in diesem Gebiet vollständig zu kennen, wagt doch der Verfasser seine Ansicht dahin auszusprechen, daß das Nachleuchten des Stickstoffes wenigstens zu einem großen Teil auf Wiedervereinigung beruht, welche die am stärksten emittierenden Niveaus bereichert, denn diese Niveaus entsprechen Energiewerten von der Größe der Dissoziationsgrenzen.

Zum Schluß möchte ich sowohl dem Direktor des Instituts, Herrn Professor E. Hulthén, als auch Herrn Professor O. Klein für viele wertvolle Ratschläge und förderndes Interesse meinen herzlichen Dank aussprechen.

Stockholm, Physikalisches Institut der Hochschule, September 1934.

[1]) K. Wurm, ZS. f. Phys. **76**, 309, 1932.

Die Entladungsformen im zylindrischen Zählrohr. II.

Von **Sven Werner**[1]) in Kopenhagen.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Oktober 1934.)

Diese Arbeit bringt die Fortsetzung und Ergänzung der Untersuchungen, über die in einer früheren Abhandlung[2]) berichtet wurde. Die Anschauungen über den Mechanismus der Stromstöße im Zählrohr werden vertieft und allgemeine Schlüsse über die Entladungsform in der Nähe der Anfangsspannung werden gezogen. 1. Druckabhängigkeit der Koronaentladung. 2. Berechnung der Druckabhängigkeit. 3. Beschaffenheit der Kathodenoberfläche. 4. Lebensdauer der Entladungen. 5. Das Abreißen der Stromstöße (Entladungen). 6. Berechnung der Abreißwahrscheinlichkeit. 7. Der Einfluß verschiedener Füllgase. 8. Theoretische Überlegungen. 9. Technische Einzelheiten. 10. Zusammenfassung.

1. Bei kleinen Stromstärken hat die Charakteristik der Koronaentladung im Wasserstoff einen geradlinigen Verlauf, vgl. I, und wird durch die Gleichung

$$V - V_{AS} = i \cdot K \tag{1}$$

dargestellt. V ist die Spannung am Rohr, V_{AS} die Anfangsspannung, i die Stromstärke, und K eine Konstante, die dem Widerstand des Rohres entspricht. Es ist hier und im folgenden von Vorteil, statt der Spannung V die „Überspannung": $V' = V - V_{AS}$, einzuführen. Wenn die Spannungen als Überspannungen angegeben werden, sind sie durch Striche gekennzeichnet (wie V' usw.). $V' = 0$ entspricht also der Anfangsspannung und Gleichung (1) wird dann $V' = i \cdot K$.

Die experimentellen Bestimmungen der Charakteristiken bei veränderlichem Druck geben die Kurven, die in Fig. 1 wiedergegeben sind. In dieser Figur sind die Überspannung V' als Abszisse und die Stromstärke i als Ordinate aufgetragen. Der „Widerstand" K des Rohres ist der Neigung der Kurve gegen die Ordinatenachse direkt proportional. Aus den stark ausgezogenen Kurven sieht man, daß K mit fallendem Druck kleiner wird, und daß bei etwa 2 bis 3 mm Hg $K = 0$ ist. Bei noch kleineren Drucken werden, wie die gestrichelten Kurven andeuten, negative Werte von K beobachtet. Bei diesen kleinen Drucken kommen auch Abweichungen vom geradlinigen Verlauf der Charakteristiken vor. Die visuelle Beobachtung der Entladung läßt aber erkennen, daß die Entladungen, die den gestrichelten Kurven entsprechen, ganz oder teilweise außerhalb des Rohres stattfinden.

---

[1]) Rockefeller Foundation Fellow. — [2]) Sven Werner, ZS. f. Phys. **90**, 384, 1934. Im folgenden als I zitiert.

Fig. 2 zeigt schematisch das Leuchten der Entladung (schraffiert): 1. wenn die Entladung normal brennt ($p > 5$ mm Hg), 2. wenn sie außerhalb des Rohres brennt ($p < 1$ mm) und 3. bei einem Druck ($p = 3$ mm), wo

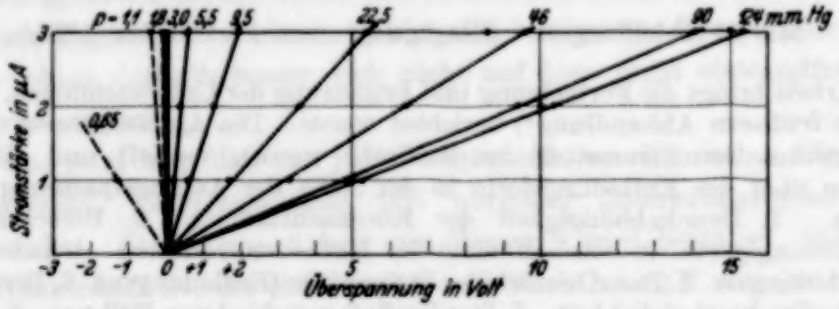


Fig. 1.

die Entladung noch größtenteils im Rohre selbst brennt, aber doch eine Ausbreitung längs des Drahtes zeigt. In der Tabelle 1 sind bei den verschiedenen Drucken die gemessenen Werte von K und die zugehörigen Anfangsspannungen V_{AS} gegeben.

Tabelle 1.

Druck p mm Hg	„Widerstand" K Megohm	Anfangsspannung V_{AS} Volt	Druck p mm Hg	„Widerstand" K Megohm	Anfangsspannung V_{AS} Volt
124	5,24	968	5,5	0,20	370
90	4,7	835	3,0	0,02	351
46	3,2	647	1,8	— 0,02	350
22,5	1,8	511	1,1	(— 0,13)	361
9,5	0,65	417	0,65	(— 1,3)	407

Aus der Tabelle geht deutlich hervor, daß die negativen Werte von K gerade von den Druckwerten ab vorkommen, wo die Anfangsspannung ihr Minimum hat. Diese Beobachtung stimmt mit den Überlegungen in I, 12 überein. Die Zone, die dort zur Erklärung der Druckabhängigkeit der Anfangsspannung eingeführt wurde, ist für den Aufbau der Entladung notwendig, und wenn die Zone größer wird als der Radius des Rohres, kann die Entladung sich normalerweise innerhalb des Rohres nicht aufbauen, und die Entladung breitet sich deshalb außerhalb des Rohres aus. Bei $p \sim 5$ mm Hg ist der Radius

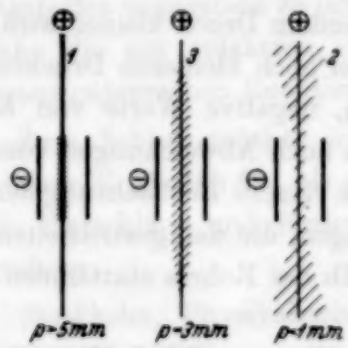


Fig. 2.

des Rohres gleich dem Zonenradius, und in Übereinstimmung mit den Beobachtungen muß man erwarten, daß die anomalen Verhältnisse (Ausbreitung der Entladung, $K < 0$ und Minimum von V_{AS}) unterhalb $p = 5$ mm Hg eintreten.

Auch der Übergang der Koronaentladung in die Glimmentladung ist vom Druck abhängig. Bei fallendem Druck wird die maximale Stromstärke der Koronaentladung kleiner. Während bei einem Druck von $p = 60$ mm Hg die maximale Stromstärke $i_{max} = 700$ μA ist, wird die Glimmentladung bei $p = 1{,}5$ mm Hg schon bei $i_{max} = 5$ μA gezündet. Die Glimmentladung brennt teilweise innerhalb und teilweise außerhalb des Rohres.

Die obigen Bestimmungen der minimalen Stromstärke i_{min} sind, wie in 1 erwähnt, durch Messung des Spannungsabfalles über einen Widerstand gemacht und werden durch Bestimmungen mit Hilfe einer Kompensationsschaltung bestätigt, bei der die Stromstärke durch das Zählrohr von der bekannten Stromstärke eines geeichten Ventilrohrs kompensiert wird.

2. Der geradlinige Verlauf der Koronacharakteristik wurde in I, 13 dadurch erklärt, daß die Stromstärke durch eine der Stromstärke proportionale Raumladung begrenzt wird. Diese Raumladung verändert die Feldstärke und vermindert dadurch die ursprüngliche Zonenspannung. Durch die Forderung, daß die Zonenspannung im veränderten Felde gleich dem konstanten Wert U sein soll, wurde eine Formel der Koronacharakteristik abgeleitet [Formel (3) in I, 13]. Diese Formel hat aber nur begrenzte Gültigkeit wegen der Vernachlässigung einiger Glieder; bei kleinen Drucken jedoch werden diese von ausschlaggebender Bedeutung.

Aus I, 13 entnehmen wir die Formel für die Spannung V_r im Punkt P im Abstand r von der Achse des Rohres:

$$V_r = V \frac{\ln r - \ln r_i}{\ln r_a - \ln r_i} - \pi q' (r_a^2 - r_i^2) \frac{\ln r - \ln r_i}{\ln r_a - \ln r_i} + \pi q' (r^2 - r_i^2).$$

V ist die Spannung am Rohr, r_a und r_i die Radien des Rohres bzw. des Drahtes. q' ist die Dichte der positiven Raumladung, die im Gas gleichmäßig verteilt ist. Das erste Glied dieser Formel stellt die Spannung im raumladungsfreien Rohr dar. Durch die positive Raumladung wird die negative Ladung am Zylinder teilweise abgeschirmt, und die Ladung am Draht wird kleiner. Das zweite Glied entspricht dieser Abschirmung. Die Raumladung bewirkt ferner, daß die Feldstärke mit dem Abstand von der Achse langsamer abfällt als im raumladungsfreien Rohr. Die dadurch bewirkte Vergrößerung der Spannung V_r ist durch das dritte Glied gegeben. Die Forderung, daß in einer Zone von konstanter Länge (= n freien Elek-

tronenweglängen) ein konstanter Spannungsabfall (= U Volt) sein soll, ergibt die folgende Formel, wenn in der obigen Formel $V_r = U$ und $r = r_z = kn/p + r_i$ eingesetzt wird. r_z ist der Zonenradius, k die freie Elektronenweglänge beim Druck 1 und p der Druck, vgl. I, 12 und 13:

$$U = \left(V - \pi q' (r_a^2 - r_i^2)\right) \frac{\ln r_z - \ln r_i}{\ln r_a - \ln r_i} + \pi q' (r_z^2 - r_i^2).$$

Nach einer einfachen Rechnung und Einführung der Anfangsspannung V_{AS} [Gleichung (1) in I, 12] bekommt man:

$$V - V_{AS} = \pi q' \left((r_a^2 - r_i^2) - (r_z^2 - r_i^2) \frac{\ln r_a - \ln r_i}{\ln r_z - \ln r_i}\right). \tag{2}$$

Die Dichte q' der Raumladung muß der Geschwindigkeit der positiven Ionen umgekehrt proportional sein, denn der größte Teil der positiven Ionen wird dicht vor der Drahtanode gebildet, und im elektrischen Felde werden die Ionen nach der Kathode hinübergezogen. Die Geschwindigkeit ist der Feldstärke, und damit der Spannung V am Rohr, direkt und dem Gasdruck p umgekehrt proportional. Da ferner die Raumladung als proportional der Stromstärke i angenommen werden kann, läßt sich in der Formel (2) statt q'

$$q' = c' \frac{pi}{V}$$

einführen, wo c' eine Konstante ist. Man bekommt dann eine Gleichung von der Form

$$V - V_{AS} = i \cdot K,$$

wenn

$$K = \frac{\pi q' p}{V} \left((r_a^2 - r_i^2) - (r_z^2 - r_i^2) \frac{\ln r_a - \ln r_i}{\ln r_z - \ln r_i}\right). \tag{3}$$

In Gleichung (3) können wir V durch V_{AS} ersetzen, weil wir nur den Teil der Koronacharakteristik in der Nähe der Anfangsspannung betrachten. Mit Hilfe der Gleichung der Anfangsspannung, (1) in I, 12, wird

$$K = \frac{\pi c' p}{U} \left((r_a^2 - r_i^2) \frac{\ln r_z - \ln r_i}{\ln r_a - \ln r_i} - (r_z^2 - r_i^2)\right). \tag{4}$$

Diese Gleichung gibt den „Widerstand" K als Funktion des Druckes p. U, c', r_a und r_i sind Konstante, und der Zonenradius r_z ist $r_z = kn/p + r_i$, wo k und n Konstante sind.

Aus (4) folgt, daß, wenn die beiden Glieder in der Klammer gleich groß werden, $K = 0$ wird. Dies wird der Fall sein, wenn $r_z = r_a$, d. h. wenn der Zonenradius gleich dem Radius des Zylinders wird. Physikalisch ist

dieses Resultat zu verstehen, denn wenn die Zone das ganze Rohr ausfüllt, wird die Zonenspannung gleich der Spannung am Rohr, und selbst große Raumladungen vermögen nicht die Zonenspannung zu vermindern und dadurch die Stromstärke zu begrenzen. Je kleiner der Zonenradius ist im Vergleich mit dem Radius des Zylinders, desto größer ist der Einfluß der Raumladungen, und schon bei kleinen Stromstärken wird der Strom begrenzt.

In Fig. 3 sind die aus (4) berechnete Kurve von K und die experimentellen Werte verglichen. Die Konstante c' ist aus der Messung bei $p = 90$ mm bestimmt. Die Übereinstimmung ist befriedigend, besonders wenn man bedenkt, daß die Beschreibung der Verhältnisse in der Entladung mit Hilfe einer Zone nur ein grobes Bild der Vorgänge sein kann. Aus der Konstanten c' läßt sich die Raumladung bestimmen, und man findet, daß die gesamte Raumladung im Rohr bei den Versuchsbedingungen, z. B. bei $i = 1$ μA, immer sehr klein ($< 1\%$) ist im Vergleich mit den statischen Ladungen an den Elektroden.

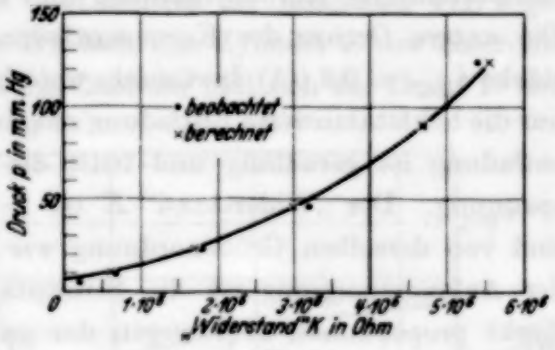


Fig. 3.

3. Die bisherer wähnten Zählrohre waren alle mit einer Kathode aus reinem Kupfer oder unreinem Kupfer ausgestattet. Solche Oberflächen sind im allgemeinen nur gegen kurzwelliges Licht empfindlich, d. h. bei λ kleiner als etwa 4000 Å. Durch Behandlung der Kathodenoberfläche kann man diese wie bei Photozellen auch gegen langwelliges Licht empfindlich machen. Es stellt sich dabei eine prinzipielle Schwierigkeit ein, weil man, um eine Photoempfindlichkeit bei langen Wellen zu erlangen, Metalle mit einer kleinen Austrittsarbeit verwenden muß, und damit ist eine große Thermionenemission verbunden. Zählrohre, deren Kathoden, z. B. durch Natrium- oder Bariumschichten, für langwelliges Licht empfindlich gemacht sind, zeigen einen besonders großen Dunkeleffekt, welcher der thermischen Elektroden-

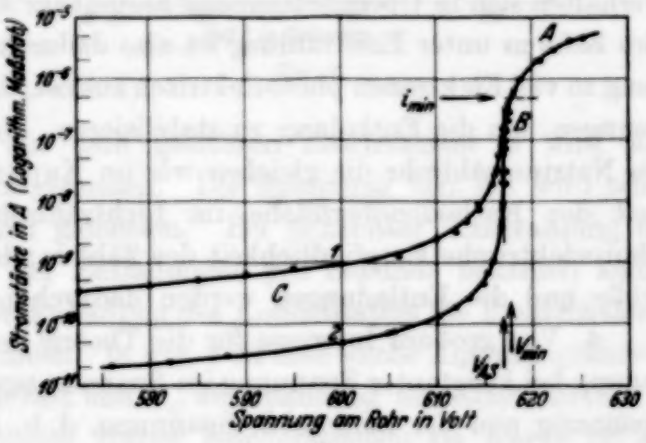


Fig. 4.

emission zugeschrieben werden muß. In Zählschaltung zeigen solche hochempfindlichen Zählrohre im Dunkeln eine große Zahl von Stromstößen pro Sekunde, während schon bei schwacher Lichteinstrahlung keine Stromstöße mehr beobachtet werden. Das Rohr zählt nur im Dunkeln und nicht unter Einstrahlung. Die Charakteristik eines Natriumzählrohrs wurde aufgenommen und ist in Fig. 4 wiedergegeben. Diese Charakteristik ist von genau demselben Typus wie die der Kupferzählrohre, vgl. I, 8. Die Charakteristik zerfällt auch hier in drei Teile: A. die Koronaentladung, B. die lichtstabilisierte Koronaentladung und C. den gasverstärkten Photostrom. Die untere Grenze der Koronaentladung ist durch die minimale Stromstärke i_{min} (= 0,5 μA) bestimmt, unterhalb dieser ist als Dauerentladung nur die lichtstabilisierte Entladung möglich. Die Charakteristik der Koronaentladung ist geradlinig und trifft die Abszissenachse bei der Anfangsspannung. Der „Widerstand" K ist $2 \cdot 10^6$ Ohm, d. h. sowohl i_{min} wie K sind von derselben Größenordnung wie beim Kupferzählrohr. Unterhalb der Anfangsspannung ist die Stromstärke der eingestrahlten Intensität direkt proportional, aber wegen der großen Photoempfindlichkeit ist die Stromstärke in diesem Gebiet schon bei kleinen Lichtintensitäten sehr groß. Die zwei Kurven 1 und 2 sind mit eingestrahlten Lichtintensitäten, die sich ungefähr wie 17 : 1 verhielten, aufgenommen. Die gemessenen Stromstärken verhalten sich in Übereinstimmung hiermit im Mittel wie 18 : 1. Das Fehlen des Zählens unter Einstrahlung ist also dadurch verursacht, daß die Strahlung so viel Elektronen photoelektrisch auslöst, daß schon kleine Intensitäten genügen, um die Entladung zu stabilisieren. Prinzipiell sind die Vorgänge im Natriumzählrohr die gleichen wie im Kupferzählrohr. Die Beschaffenheit der Kathodenoberfläche im Lichtzählrohr bestimmt also nur die photoelektrische Empfindlichkeit des Zählers; der Mechanismus der Stromstöße und die Entladungen werden dadurch nicht wesentlich beeinflußt.

4. Von großem Interesse für die Theorie der Entladungen ist die Entladung bei konstanter Spannung im Spannungsgebiet zwischen der Anfangsspannung und der minimalen Spannung, d. h. im instabilen Gebiet. Um diese Entladung einfach zu beschreiben, wird der Begriff der „Lebensdauer der Entladung" eingeführt. Wenn bei konstanter Spannung die Entladung nach einer Zeitdauer t von selbst abreißt, so wird diese Zeit als die Lebensdauer der Entladung definiert, vgl. I, 14. Der Mittelwert von t soll als „die mittlere Lebensdauer" t_m bezeichnet werden. Am einfachsten kann t_m durch Messung der mittleren Elektrizitätsmenge pro Entladung (Stromstoß) bestimmt werden. Aus der Charakteristik ist die einer bestimmten Spannung zugehörige Stromstärke bekannt, und das Verhältnis zwischen

Elektrizitätsmenge und Stromstärke ist dann die Lebensdauer t_m. Bei dieser Bestimmung der Lebensdauer ist natürlich die Annahme gemacht, daß die Stromstärke während der ganzen Entladung konstant ist. Ob diese Annahme bei sehr kurzdauernden Entladungen erfüllt ist, ist eine Frage, die vorläufig offenbleiben muß. Direkte Beobachtungen mit dem Elektrometer lassen sofort erkennen, daß zwischen der Anfangsspannung V_{AS} und der minimalen Spannung V_{min} die Lebensdauer t_m anwächst.

Zwei Methoden fanden Verwendung zur Bestimmung von t_m. Die erste Methode, die „Aufladungsmethode", ist mittels der Schaltung Fig. 5 gemacht. Die Hochspannungsquelle HS lädt den Zylinder Z des Zählrohrs negativ auf. Durch die Stromstöße im Zählrohr lädt sich der Draht D und

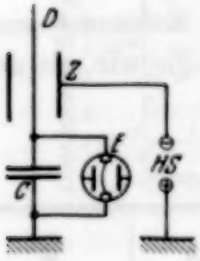


Fig. 5.

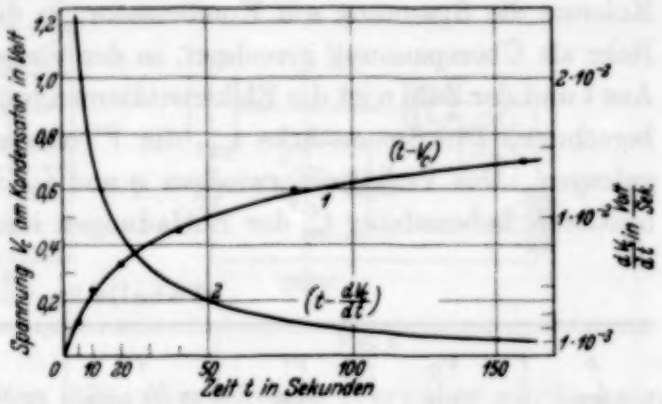


Fig. 6.

der Kondensator C auf. Mit dem geeichten Elektrometer E wird die Spannung des Kondensators gemessen. Die Spannung von HS wird sehr konstant gehalten und genau gemessen. Bei bekannter Einstrahlung in das Zählrohr (d. h. Zahl n der Entladungen pro Sekunde bekannt) kann man aus dem Zeitverlauf der Aufladung des Kondensators die Elektrizitätsmenge pro Entladung bestimmen. In Fig. 6 ist eine solche Aufladungskurve (1) wiedergegeben; t ist die Zeit und V_C die Spannung am Kondensator C. Aus der Neigung dV_C/dt dieser Kurve [wiedergegeben als Kurve (2) in Fig. 6] und der Größe C der Kapazität vom System: Kondensator–Draht–Elektrometer bestimmt man die mittlere Stromstärke i durch das Rohr, indem für $i = C \frac{dV_C}{dt}$ gesetzt wird. Aus i und der Zahl n wird dann die Elektrizitätsmenge pro Entladung bei der Spannung V_C berechnet. Die genaue Bestimmung der Spannung macht einige Schwierigkeiten, weil die Spannung genau bekannt sein muß. Man braucht aber nicht die Spannung V am Rohr, sondern nur die Überspannung $V' = V - V_{AS}$ genau zu kennen.

Eine besondere Messung der geradlinigen Koronacharakteristik ermöglicht die Differenz $V_{HS} - V_{AS}$ auf 0,2 Volt genau zu messen, wo V_{HS} die Spannung von HS ist. Ferner ist $V = V_{HS} - V_C$. Die Überspannung V' am Rohr wird dann

$$V' = V_{HS} - V_C - V_{AS} \quad \text{oder} \quad V' = (V_{HS} - V_{AS}) - V_C,$$

und die letzte Gleichung enthält nur genau meßbare Größen. Weil die Stromstärke der Koronaentladung i_{Ch} der Spannung V' proportional ist, kann man die jedem Wert von V_C entsprechende Stromstärke i_{Ch} aus der Charakteristik ablesen. Im Beispiel Fig. 6 waren die Werte $(V_{HS} - V_{AS}) = 1{,}2$ Volt; $C = 100$ cm und $n = 0{,}7$. In Tabelle 2 sind die Resultate der Berechnungen gegeben: in der ersten Kolonne die Zeit t, in der zweiten Kolonne die Spannung am Kondensator, in der dritten die Spannung am Rohr als Überspannung gerechnet, in der vierten die mittlere Stromstärke. Aus i und der Zahl n ist die Elektrizitätsmenge q pro Entladung in Kolonne 5 berechnet. Die Stromstärke i_{Ch}, die V' entspricht, ist in Kolonne 6 eingetragen. Das Verhältnis zwischen q und i_{Ch} ist die Zeit, die wir mit der mittleren Lebensdauer t_m der Entladungen identifizieren.

Tabelle 2.

t sec	V_C Volt	V' Volt	i 10^{-12} Amp.	q 10^{-12} Coul.	i_{Ch} 10^{-6} Amp.	t_m 10^{-6} sec
5	0,12	1,1	2,7	3,9	0,25	16
10	0,22	1,0	1,7	2,4	0,23	11
20	0,33	0,9	1,0	1,4	0,20	7,2
40	0,45	0,75	0,55	0,79	0,17	4,5
80	0,60	0,6	0,28	0,40	0,14	2,9
160	0,70	0,5	0,12	0,17	0,12	1,5

Wie aus der Darstellung in Fig. 7 hervorgeht, zeigt die Lebensdauer t_m eine exponentielle Abhängigkeit von der Spannung V'. Die Anfangsspannung ist bei $V' = 0$, und durch Extrapolation der geradlinigen Kurve findet man also bei der Anfangsspannung eine Lebensdauer von $t_m = 2{,}5 \cdot 10^{-7}$ sec.

Die Aufladungsmethode erlaubt die Bestimmung von kleinen Lebensdauern. Die zweite Methode, die Kompensationsmethode, ist aber über einen größeren Bereich zu verwenden und von größerer Genauigkeit. In dieser Schaltung, vgl. Fig. 8, ist der positive Pol der Hochspannungsquelle mit dem Draht D verbunden. Der negative Pol ist geerdet. Der Zylinder Z des Zählrohres ist mit der Anode des Elektronenrohres A verbunden. Der Heizstrom dieses Rohres kann in bekannter Weise reguliert werden. Die

Batterie B (etwa 30 Volt) sorgt dafür, daß man nur mit Sättigungsströmen im Rohr A arbeitet. Der Sättigungsstrom von A als Funktion der Heizspannung ist durch Eichung bekannt. Die Spannung von Z gegen Erde wird mit dem Elektrometer E gemessen. C ist ein Hilfskondensator, womit die Kapazität des Systems: Elektrometer—Zylinder beliebig verändert werden kann (bis 10^5 cm). Wenn das Zählrohr belichtet wird, laden sich der Zylinder und das Elektrometer positiv auf. Diese Aufladung wird mit Hilfe des Elektronenstroms durch A kompensiert. Weil die positive Aufladung von E stoßweise und die Kompensation der Aufladung gleichmäßig erfolgen, wird keine konstante Spannung an E beobachtet, sondern eine schwankende Spannung, die bei genügender Größe von C sich aber innerhalb gewisser

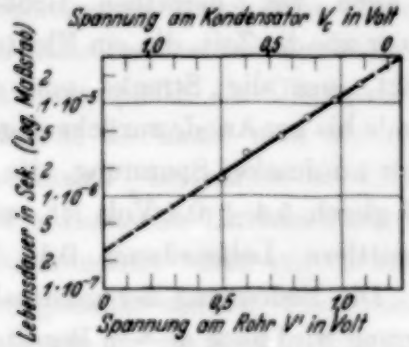


Fig. 7.

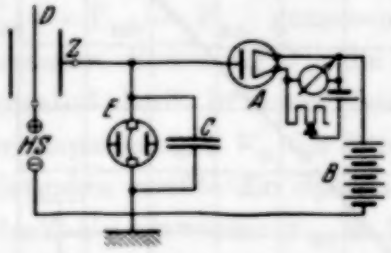


Fig. 8.

Grenzen (etwa 0,2 Volt) halten läßt. Wie schon in 1. erwähnt wurde, kann man mit dieser Schaltung die minimale Stromstärke bestimmen, und zwar mit großer Genauigkeit, weil Unterbrechungen des Stromes sich als starke Schwankungen am Elektrometer sofort bemerkbar machen. Übrigens ist diese Schaltung für viele Zwecke sehr bequem und läßt sich, wie bekannt, oft mit Vorteil statt der gewöhnlichen Zählrohrschaltung mit Widerstand verwenden.

Als Beispiel einer Messung mit dieser Schaltung soll eine Messung an einem Zählrohr mit Kupferkathode im Wasserstoff ($p = 80$ mm Hg) angegeben werden. Die Anfangsspannung betrug 785 Volt, die minimale Stromstärke $i_{min} = 1{,}2\,\mu$A. Der Widerstand K war $4{,}5 \cdot 10^6$ Ohm. Bei konstanter Einstrahlung stellt sich am Elektrometer E eine Spannung ein, die durch den Elektrizitätstransport im Zählrohr und die Stromstärke im Elektronenrohr A bestimmt ist. Aus dieser Spannung ergibt sich die Spannung V' am Rohr. Wie bei der ersten Methode kann man dann die Elektrizitätsmenge pro Entladung berechnen und weiter mit Hilfe der Charakteristik t_m bestimmen. In Fig. 9 sind die Werte der Lebensdauer t_m als Funktion der Überspannung V' aufgetragen. Die mit ⊡ bezeichneten

Punkte sind nach der Kompensationsmethode gefunden; die mit × bezeichneten Punkte sind nach der Aufladungsmethode gemessen.

Es zeigt sich, daß sich die Lebensdauer über ein Gebiet von 10^{-6} bis 10^{-2} sec exponentiell mit der Spannung V' verändert. Die Messungen nach beiden Methoden stimmen genau überein. Die Spannungsabhängigkeit ist durch die folgende Formel dargestellt:

$$t_m = t_0 \cdot e^{\alpha V'}, \text{ wo } t_0 = 2{,}5 \cdot 10^{-7} \text{ sec und } \alpha = 2{,}53. \quad (5)$$

Wie schon erwähnt, wird die Lebensdauer bei der Anfangsspannung $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ sec. Diese kleine Lebensdauer ist in Übereinstimmung mit den von P. O. Pedersen, Rogowski u. a. gemessenen Durchschlagszeiten und auch von derselben Größenordnung wie die Zeit, die ein Elektron braucht, um die Strecke von der Kathode bis zur Anode zurückzulegen. Bei der minimalen Spannung, die in Fig. 9 gleich 5,4 ± 0,4 Volt ist, wird die mittlere Lebensdauer 0,1 bis 1 sec. Die Bedeutung der minimalen Spannung wird nach diesem Resultate klar. Die einzelnen Entladungen haben bei dieser Spannung eine sehr große Lebensdauer erreicht, und da bei großen Elektrizitätsmengen im Rohr auch das Phänomen der Eigenerregung hinzukommt, versteht man, daß man schon von einer Lebensdauer von 0,1 bis 1 sec ab eine Dauerentladung erwarten kann.

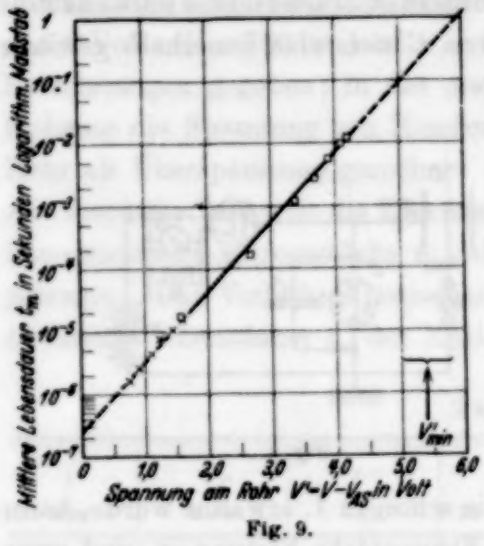


Fig. 9.

5. Die Erklärung des Mechanismus der Stromstöße im Zählrohr wurde in I, 10 gegeben. Die „A-Stöße" werden bei Spannungen oberhalb V_{min}, die „B-Stöße" unterhalb V_{min} eingeleitet. Die beiden Arten von Stößen reißen zwischen V_{min} und V_{AS} ab. In der vorläufigen Darstellung war als untere Spannungsgrenze der A-Stöße V_{min} angegeben. Nach den Messungen der mittleren Lebensdauer läßt sich dieses Bild weiter verfeinern.

Die Wahrscheinlichkeit des Abreißens einer bei konstanter Spannung brennenden Entladung ist oberhalb V_{min} sehr klein, und unterhalb V_{min} wächst sie mit abnehmender Spannung sehr stark an. Diese Abreißwahrscheinlichkeit w muß dem reziproken Wert der mittleren Lebensdauer gleich sein. Wenn die Spannung am Rohr während eines Stromstoßes sinkt, wird unterhalb der minimalen Spannung V_{min} diese Wahrscheinlichkeit bald so groß, daß ein Abreißen des Stromstoßes innerhalb kurzer Zeit erfolgen

muß. Bei welcher Spannung der Stromstoß abreißt, hängt sowohl von der Spannungsfunktion der Abreißwahrscheinlichkeit w ab, als von der Geschwindigkeit, mit der sich die Spannung während des Stoßes verändert. Verändert sich z. B. die Spannung sehr viel innerhalb kurzer Zeit, so ist die Möglichkeit gegeben, daß der Stromstoß bis zu Spannungen herunterbrennt, wo die Abreißwahrscheinlichkeit groß ist.

Mit der Schaltung Fig. 5 kann die „Abreißspannung" V_a der Stromstöße gemessen werden. Bei einer kleinen Einstrahlung (z. B. $n = 0{,}5$) kann man die Aufladung des Kondensators durch die einzelnen Stromstöße messend verfolgen, indem man nach einem Stromstoß die Spannung V_C des Kondensators am Elektrometer E beobachtet. Nach Entladung des Kondensators, durch eine Erdungsklemme, kann der nächste Stromstoß den Kondensator wieder aufladen, usw. Ist die Spannung der Hochspannungsquelle, als Überspannung V'_{HS} ($= V_{HS} - V_{AS}$) gemessen, genau bekannt, so kann man aus der gemessenen Spannung V_C die Abreißspannung V'_a berechnen, bei der der Stromstoß abriß. In dieser Weise wurde eine statistische Untersuchung der Abreißspannungen V'_a der Stromstöße unternommen. Aus experimentellen Gründen mußte die Spannung V'_{HS} klein gehalten werden. Die Konstanten des Zählrohrs waren: $V_{AS} = 793$ Volt, $K = 5{,}0 \cdot 10^6$ Ohm, $i_{min} = 1{,}2\ \mu A$ und $V'_{min} = 6{,}0$ Volt. Die minimale Spannung wurde sowohl direkt gemessen als aus $V'_{min} = i_{min} \cdot K$ berechnet. Ferner waren $V'_{HS} = 10{,}6$ Volt, d. h. $V_{HS} = 793 + 10{,}6$ Volt und $C = 113$ cm. Etwa 800 Stöße wurden in dieser Meßreihe beobachtet. Die Maßresultate sind in Fig. 10 graphisch dargestellt. Als Abszisse ist die

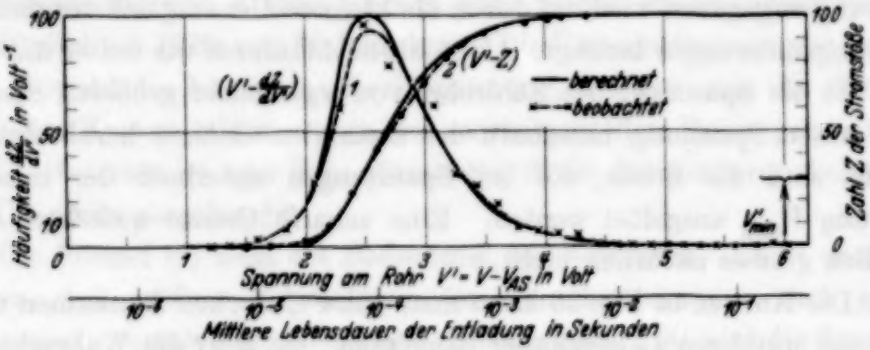


Fig. 10.

Spannung V' am Rohr aufgetragen; $V' = 0$ entspricht der Anfangsspannung. Die mit $\times$ bezeichneten Punkte sind die beobachteten Werte von $\mathrm{d}Z/\mathrm{d}V'$, wenn $\mathrm{d}Z$ Stöße zwischen V' und $V' + \mathrm{d}V'$ abreißen. Die Gesamtzahl der Stöße ist gleich 100 angenommen. Die Unsicherheit in der Messung der Ordinaten ist im Maximum etwa 10%. Durch diese Meßpunkte läßt sich

die gestrichelte, experimentelle Kurve 1 zeichnen. Diese Kurve gibt auch die Häufigkeit an, mit der die Stromstöße bei den verschiedenen Spannungen abreißen. Aus Kurve 1 kann man die „Gesamtkurve" 2 durch einfache Summation ableiten. Die Kurve 2 gibt Z als Funktion von V' und ist also eine Art von Bremskurve, die zeigt, wie groß der Prozentsatz der Stöße ist, die bis zu den verschiedenen Spannungen in das instabile Gebiet eindringen. Die Kurve zeigt z. B., daß 80% der Stöße unterhalb 3,0 Volt und 10% unterhalb 2,2 Volt abreißen. Die Größe Z stellt deshalb auch die Wahrscheinlichkeit, daß ein Stromstoß unterhalb einer bestimmten Spannung abreißt, in Prozenten dar. Die Wahrscheinlichkeit des Abreißens bei einer bestimmten Spannung wird dann durch $\mathrm{d}Z/\mathrm{d}V'$ gegeben, und die Kurven 1 und 2 sind deshalb Kurven, die die Spannungsabhängigkeit dieser Wahrscheinlichkeiten zeigen. Diese zwei Wahrscheinlichkeiten, Z und $\mathrm{d}Z/\mathrm{d}V'$, die das Abreißen der *Stromstöße* bestimmen, sind von der Wahrscheinlichkeit w des Abreißens der *Entladung bei konstanter Spannung* zu unterscheiden.

Es folgt aus diesen Messungen, daß die A-Stöße, die bei normaler Arbeit mit dem Zählrohr vorkommen, immer im instabilen Gebiet abreißen und daß sie niemals bis an die Anfangsspannung herankommen. Beinahe alle Stöße reißen innerhalb eines verhältnismäßig sehr kleinen Spannungsbereichs (in Fig. 10 etwa 1,5 Volt) ab. Die Abreißspannung ist von der Spannung der Hochspannungsquelle, d. h. von der Spannung im Moment des Auslösens des Stromstoßes, unabhängig. Dies wurde schon in I, 10 nachgewiesen. Daß dort die Abreißspannung der A-Stöße als die minimale Spannung angegeben wird, ist durch die kleinere Genauigkeit der damaligen Spannungsmessungen bedingt. Als A-Stöße definieren wir weiter die Stromstöße, die die Spannung des Zählrohrs von irgendeiner größeren Spannung bis zu einer Spannung innerhalb des instabilen Gebiets herabsetzt. Die B-Stöße sind die Stöße, die bei Spannungen unterhalb der minimalen Spannung V_{min} ausgelöst werden. Eine scharfe Grenze zwischen A- und B-Stößen gibt es natürlich nicht.

6. Die Kurven in Fig. 10 kann man unter einfachen Annahmen aus der Kurve der mittleren Lebensdauer berechnen. Ist $w\,\mathrm{d}t$ die Wahrscheinlichkeit, daß eine Entladung bei konstanter Spannung im Zeitintervall $\mathrm{d}t$ abreißt, und ist t die Zeit von dem Anfang eines Stromstoßes gerechnet, dann wird $w\,\mathrm{d}t$ die Wahrscheinlichkeit, daß der Stromstoß nach einer Dauer zwischen t und $t + \mathrm{d}t$ abreißt. Die Zahl $\mathrm{d}Z$ der Stöße, deren Dauer zwischen t und $t + \mathrm{d}t$ liegt, wird dann:

$$\mathrm{d}Z = Z\,w\,\mathrm{d}t,$$

wo Z die Zahl der Stöße ist. In dieser Gleichung ist w von t abhängig. Der Wahrscheinlichkeit w ist gleich der reziproke Wert der mittleren Lebensdauer t_m und deshalb wird

$$\mathrm{d}Z = \frac{Z}{t_m}\,\mathrm{d}t. \tag{6}$$

Weiter ist nach Gleichung (5) $t_m = t_0 \cdot e^{\alpha V'}$, und die Spannung V' läßt sich als Funktion der Zeit t in folgender Weise berechnen: Während eines Stromstoßes ist die Stromstärke i durch das Rohr gegeben durch:

$$i = -C\frac{\mathrm{d}V'}{\mathrm{d}t},$$

wenn C die Kapazität ist. Unter der Annahme, daß die Stromstärke der Koronacharakteristik entspricht, ist ferner $i = V'/K$, vgl. (1). K ist der „Widerstand" des Rohres und V' ist die Spannung am Rohr, als Überspannung gemessen. Aus den zwei letzten Gleichungen folgt, daß

$$\frac{\mathrm{d}V'}{V'} = \frac{-\mathrm{d}t}{C \cdot K}. \tag{7}$$

Aus (5), (6) und (7) folgt

$$\mathrm{d}Z = -Z\frac{CK}{t_0}\frac{\mathrm{d}V'}{V' \cdot e^{\alpha V'}} \quad \text{oder} \quad \mathrm{d}Z = -Z \cdot A \cdot \mathrm{d}V', \tag{8}$$

wo

$$A = \frac{CK}{t_0 V'}\,e^{-\alpha V'} = \frac{CK}{t_m \cdot V'}$$

ist. Da wir aus den Lebensdauerbestimmungen schon t_0 und α kennen, ist die Berechnung von A ganz einfach. Die beiden ausgezogenen Kurven in Fig. 10 sind mit Hilfe von (8) berechnet. Die Übereinstimmung ist besonders gut. Sowohl die häufigste Abreißspannung, 2,5 Volt, wie die Größe und Form der Kurven stimmen mit den experimentellen Daten genau überein. In Fig. 10 unten ist eine (logarithmische) Skale der mittleren Lebensdauer zur Übersicht angebracht.

Die Formel (8) zeigt die Bedeutung der Kapazität. Es ist auch zu erwarten, daß größere Kapazitäten die Abreißspannungen nach größeren Spannungen verschieben. Denn mit größerer Kapazität wird die Spannungsänderung während des Stromstoßes langsamer, und der Stromstoß wird schon bei kleinen Werten der Abreißwahrscheinlichkeit w (entsprechend großen Werten der mittleren Lebensdauer) abreißen können. Die häufigste Abreißspannung verschiebt sich deshalb nach größeren Spannungen. Aus (8) kann man die häufigsten Abreißspannungen bestimmen, und in Tabelle 3 sind die berechneten Werte mit den beobachteten Werten verglichen.

Tabelle 3.

Kapazität C cm	Häufigste Abreißspannung Volt		Mittlere Lebensdauer sec
	berechnet	beobachtet	
113	2,55	2,55	$9 \cdot 10^{-4}$
2 250	3,7	3,5	$1 \cdot 10^{-3}$
90 000	5,1	4,6	$3 \cdot 10^{-2}$

Die große Kapazität verschiebt also die Abreißspannung in ein Gebiet, wo die Lebensdauer etwa 300- bis 400mal größer ist.

Diese Berechnungen sind mit $t_0 = 2{,}5 \cdot 10^{-7}$ sec und $\alpha = 2{,}32$ durchgeführt. Die obigen statistischen Messungen sind mit demselben Rohr gemacht wie die in 4. erwähnten Lebensdauerbestimmungen, aber zwischen den zwei Messungsreihen ist etwa ein Monat verlaufen, und die Eigenschaften des Rohres haben sich etwas geändert. Der „Widerstand" K ist von $4{,}5 \cdot 10^6$ bis $5{,}0 \cdot 10^6$ Ohm gestiegen, und da die minimale Stromstärke i_{min} unverändert gleich 1,2 μA ist, wird die minimale Spannung V'_{min} von 5,4 bis 6,0 Volt geändert. Die Korrektion wegen dieser kleinen Änderung wird unter der Annahme gemacht, daß die Lebensdauer bei der Anfangsspannung und der minimalen Spannung unverändert bleibt, d. h. bei V_{AS} soll $t_m = 2{,}5 \cdot 10^{-7}$ und bei V_{min} soll $t_m = 2{,}5 \cdot 10^{-1}$ sec sein. In Formel (5) bleibt dann t_0 unverändert, und statt $\alpha = 2{,}53$ wird $\alpha = 2{,}32$. Die vollkommene Übereinstimmung scheint diese Überlegung zu rechtfertigen.

7. Als Füllgas war bisher in sämtlichen Versuchen reiner Wasserstoff verwendet worden. Im allgemeinen sind die Zählrohre bei praktischer Arbeit, z. B. bei radioaktiven Untersuchungen, mit anderen Gasen gefüllt. Es ist deshalb von Interesse, Gase wie Sauerstoff und Stickstoff zu untersuchen. Ferner ist von mehreren Seiten behauptet worden, daß man in reinen Edelgasen kein normales Zählen beobachten kann. Es wurden deshalb Versuche mit reinem Neon-Helium-Gas unternommen, sowie auch mit Mischungen von Edelgas und Wasserstoff. In den folgenden Versuchen sind die Dimensionen des Zählrohrs: $r_a = 0{,}5$ cm und $r_i = 0{,}005$ cm.

Stickstoff. Der Stickstoff wurde aus NaN_3 rein dargestellt. Die Zählvorgänge sind in diesem Gas genau wie im Wasserstoff. Die Anfangsspannung, die im allgemeinen etwa 150 Volt höher liegt als in Wasserstoff, läßt sich als Funktion des Druckes durch eine ähnliche Formel darstellen wie Wasserstoff. Die Koronacharakteristik ist geradlinig in ihrem Anfang, und der „Widerstand" K läßt sich bestimmen. Der einzige, aber auch sehr wesentliche Unterschied gegenüber dem Wasserstoff ist der, daß die minimale

Stromstärke in Stickstoff anomal klein ist. Bei $p = 50$ mm Hg ist z. B. die minimale Stromstärke etwa ein Sechstel von i_{min} in Wasserstoff. Aus dem Verhalten des Stickstoffs im Zählrohr scheint hervorzugehen, daß die Eigenerregung[1]) hier besonders groß ist und vielleicht auch die Ursache des kleinen Wertes von i_{min} ist. Aus diesem Grunde ist Stickstoff ein besonders ungünstiges Füllgas im Zählrohr, weil ein enger Zählbereich zu erwarten ist.

Sauerstoff. Reiner Sauerstoff wurde aus $KMnO_4$ durch Erhitzen im Vakuum dargestellt. In diesem Gas werden dieselben Verhältnisse wie im

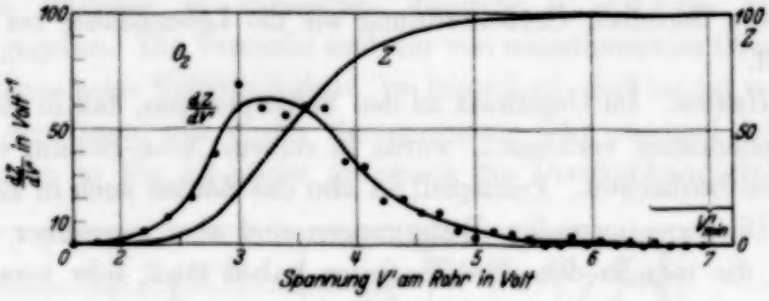


Fig. 11.

Wasserstoff gefunden. Die Anfangsspannungen sind in diesem Gas besonders hoch: bei $p = 50$ mm Hg z. B. 450 Volt höher als in Wasserstoff. Die minimale Stromstärke ist noch größer als in Wasserstoff. Deshalb ist Sauerstoff von besonderem Vorteil wegen des großen Zählbereichs, wogegen die großen Anfangsspannungen unter Umständen ein Nachteil sind. Die Messungen sind mit metallischen Kupferkathoden gemacht. Eine starke Oxydation der Kathodenoberfläche hatte keinen Einfluß auf die Anfangsspannung. Im Sauerstoff wurde das Abreißen der Stromstöße bei $p = 41$ mm Hg statistisch untersucht. Fig. 11 zeigt die Resultate dieser Messungen. Die Dar-

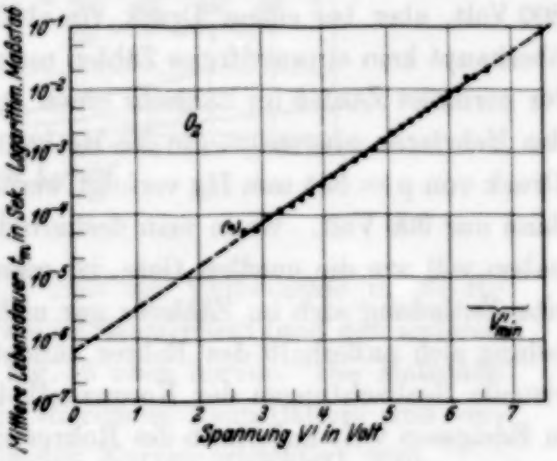


Fig. 12.

[1]) Wie in I schon erwähnt ist, wird bei der „Eigenerregung" das Zählrohr nach dem Durchgang größerer Elektrizitätsmengen in einen hocherregten Zustand versetzt, wodurch sich neue Entladungen von selbst zünden.

stellung ist dieselbe wie bei den Wasserstoffmessungen in Fig. 10. Aus den experimentellen Kurven in Fig. 11 kann man die Größe A in (8) berechnen, weil man dZ/dV' und Z kennt. Die mittlere Lebensdauer t_m ist dann einfach aus A zu berechnen. Innerhalb des ganzen Spannungsgebietes der Kurven in Fig. 11, d. h. von $V' = 2{,}5$ bis 6,5 Volt, findet man eine genau exponentielle Abhängigkeit der Lebensdauer von der Spannung. Die aus den Einzelmessungen in Fig. 11 bestimmten Werte von t_m sind in Fig. 12 aufgetragen. Die Lebensdauer t_m wird also durch $t_m = t_0 e^{\alpha V'}$ dargestellt, wenn $t_0 = 6{,}5 \cdot 10^{-7}$ sec und $\alpha = 1{,}57$. Die Extrapolation bis an die Anfangsspannung ergibt hier eine Lebensdauer von $6{,}5 \cdot 10^{-7}$ sec. Dieser Wert ist von derselben Größenordnung wie die Lebensdauer bei V_{AS} im Wasserstoff.

Neon-Helium. Im Gegensatz zu den Behauptungen, daß in Edelgasen kein Zählphänomen vorkommt, wurde in reinem Neon-Helium einwandfreies Zählen beobachtet. Prinzipiell ist also das Zählen auch in Edelgasen möglich. Die experimentellen Bedingungen sind aber gegenüber den Bedingungen, die man in den unedlen Gasen haben muß, sehr verschieden. Die Anfangsspannungen sind viel kleiner, während der Druck außerordentlich viel höher sein muß. Vergleicht man z. B. Ne-He mit H_2, dann findet man, wie schon früher erwähnt, bei H_2 das Minimum der Anfangsspannung bei etwa 350 Volt und $p = 2{,}5$ mm Hg; bei Ne-He ist das Minimum schon bei 200 Volt, aber bei einem Druck von 100 mm Hg, d. h. es gibt in Ne-He überhaupt kein einwandfreies Zählen unterhalb 100 mm Hg, und man muß für normales Zählen im Zählrohr einen Druck haben, der diesen Druck um das Mehrfache übersteigt. In Ne-He konnte normales Zählen bis zu einem Druck von $p = 535$ mm Hg verfolgt werden. Die Anfangsspannung betrug dann nur 300 Volt. Wenn man deshalb die Edelgase bei demselben Druck haben will wie die unedlen Gase, ist man also in einem Druckbereich, wo eine Entladung sich im Zählrohr gar nicht entwickeln kann und die Entladung sich außerhalb des Rohres zündet. Daß dies der Fall ist, zeigen visuelle Beobachtungen der Koronaentladung, die in diesem Druckbereich in Edelgasen weit außerhalb des Rohres sichtbar ist. Die Koronacharakteristik ist anfänglich geradlinig, und der „Widerstand" K ist viel höher als in den unedlen Gasen; bis $150 \cdot 10^6$ Ohm wurde beobachtet. Die minimale Stromstärke dagegen war sehr klein: i_{min} = etwa 10^{-9} Amp. Die Eigenerregung scheint in Ne-He sehr stark zu sein, und die Verhältnisse erinnern an die Verhältnisse im Stickstoff.

Mischungen von unedlen und edlen Gasen. Als Beispiel sind Mischungen von Wasserstoff und Neon-Helium untersucht worden. Schon sehr kleine

Mengen von H_2 in Ne-He machen sich durch Erhöhung der Anfangsspannung bei konstantem Druck stark bemerkbar. Entsprechend werden die Werte des „Widerstandes" K vermindert und die minimale Stromstärke vergrößert. Als Beispiel sei erwähnt, daß die Anfangsspannung in Ne-He bei $p = 535$ mm Hg 300 Volt ist, während man in 1% Wasserstoff in Ne-He diese Anfangsspannung schon bei $p = 75$ mm Hg findet. Mischungen von Edelgasen mit zweiatomigen Gasen, wie Wasserstoff, scheinen nach diesen Resultaten als Füllgase im Zählrohr besonders günstig[1]).

Übersicht. In der Tabelle 4 ist eine Übersicht über die Konstanten der verschiedenen Füllgase in demselben Zählrohr ($r_a = 0{,}5$ cm und $r_i = 0{,}005$ cm) gegeben. Die Versuche sind nur von orientierendem Charakter und beanspruchen keine Vollständigkeit. Im besonderen muß betont werden, daß i_{min} bei den Gasen mit großer Eigenerregung sehr unscharf definiert ist. Die Kurven in Fig. 13 zeigen graphisch die Druckabhängigkeit der

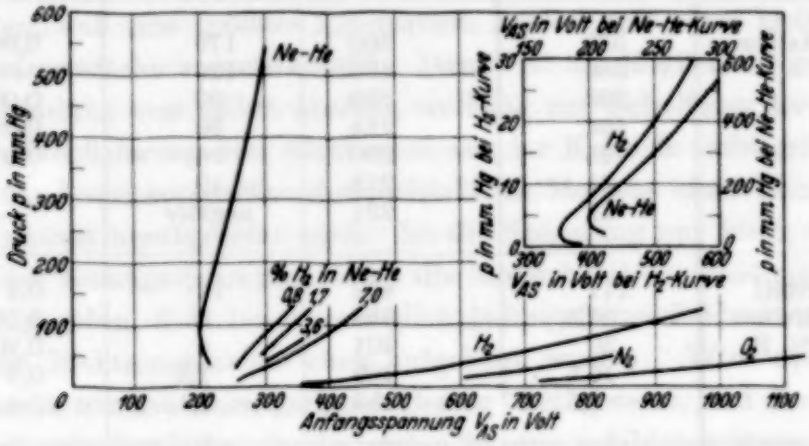


Fig. 13.

verschiedenen Gase und Mischungen. Daß die Verhältnisse in Ne-He prinzipiell von demselben Typus sind wie im Wasserstoff (und den anderen Gasen), geht aus der Darstellung in Fig. 13 oben hervor. Die Maßstäbe der Kurven in reinem Wasserstoff und in reinem Neon-Helium sind verschieden, wodurch der Vergleich der beiden Kurven erleichtert wird.

8. Die Versuche haben gezeigt, daß, obwohl oberhalb der Anfangsspannung eine Entladung möglich ist, dieselbe nach einer mittleren Lebensdauer, die von der Spannung exponentiell abhängt, wieder abreißt. Als

[1]) Anm. bei der Korrektur: Dieses Resultat ist in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von M. Cosyns u. J. de Bruyn, Bull. Acad. Roy. Belgique 1934, S. 371 (14. April).

Tabelle 4.

Übersicht über die verschiedenen Füllgase.

	p mm Hg	V_{AS} Volt	K Megohm	i_{min} μA
Stickstoff	118	etwa 1185	—	—
	55	854	16	0,18
	28,5	703	11	0,13
	15,5	608	6,4	0,02
	8,5	544	2,6	—
	4,7	495	0,1	—
Sauerstoff	52	etwa 1140	—	—
	46	1098	7,5	1,5
	24	912	3,0	—
	12,5	760	—	—
	41	1061	5	1,4
Neon-Helium	535	300	170	0,002
	366	265	120	—
	298	250	90	0,0015
	164	214	50	0,001
	95	200	24	0,0008
	41	215	< 10	—
	32	221	negativ	—
Wasserstoff in Neon-Helium etwa 7% H_2	111	432	12	0,4
	57,5	358	8	0,25
	30	301	4	0,20
	15,5	269	1,5	0,1
	8,5	253	< 0,1	—
3,6% H_2	54	320	7	0,2
1,7% H_2	114	359	20	0,05
	59	300	11	0,03
0,8% H_2	129	345	18	0,04
	125	337	18	0,03
	64	282	7,5	0,03
	33	256	2,3	—
Wasserstoff rein	124	968	5,4	1,5
	90	835	4,7	1,2
	46	647	3,2	0,85
	22,5	511	1,8	0,50
	9,5	417	0,65	0,25
	5,5	370	0,2	0,2
	3,0	351	0,02	—

Ursache des Abreißens muß die positive Raumladung angesehen werden[1]). Diese Raumladung, die aus schweren Ionen besteht, wird von dem als Lawine kommenden Elektronenstrom gebildet. Da die Elektronenmenge in der Lawine in der Richtung nach der Anode exponentiell anwächst, muß der größte Teil der Ionen in der nächsten Nähe der Anode gebildet werden. Die positiven Ionen bewegen sich nach der Kathode mit einer Geschwindigkeit, die viel kleiner ist als die der Elektronen. Die positive Raumladung setzt die Feldstärke im Rohr herab, und dadurch wird die Ionisierungsmöglichkeit der Elektronen vermindert. Die von einer Elektronenlawine gebildete Raumladung wirkt also als eine Art Sperre für die folgenden Elektronen. Diese Sperre dauert solange, bis die Ionen nach der Kathode gekommen sind. Die Raumladung entspricht der Größe der Elektronenlawine, durch die sie gebildet war, und wirkt als Sperre für andere nachfolgenden Lawinen. Ist der Elektronenstrom aus der Kathode, und damit auch die Elektronenlawine, Schwankungen unterworfen, so kann der Fall eintreten, daß eine größere Ionensperre zeitlich mit einer kleineren Elektronenstromstärke zusammenfällt. Damit ist die Möglichkeit gegeben, daß die Entladung von selbst abreißt, weil die zur Erhaltung der Entladung nötige Nachlieferung von Elektronen aus der Kathode nicht erfolgen kann, wenn die Ionisierungswahrscheinlichkeit im Moment eines kleineren Elektronenstroms herabgesetzt wird. Ist die Spannung nur klein, etwa in der Nähe der Anfangsspannung, so ist die Möglichkeit der Bildung einer Entladung gegeben, d. h. im ursprünglich ladungsfreien Felde kann eine vollständige Elektronenlawine eben aufgebaut werden. Wird aber jetzt die Feldstärke nur um einen geringen Betrag herabgesetzt, und das wird schon der Fall sein durch die von der ersten Lawine gebildeten Ionen, dann wird die Nachlieferung von Elektronen zu klein und die Entladung reißt sofort ab. Die bei der Anfangsspannung beobachteten Lebensdauern von der Größenordnung 10^{-6} bis 10^{-7} sec entsprechen ungefähr der Größenordnung nach der Zeitdauer, die zum Aufbau der Elektronenlawine nötig ist.

Je größer die Überspannung ist, desto größer kann die Raumladung sein, bevor die Elektronennachlieferung unter den Wert von einem Elektron

[1]) Die Bedeutung der positiven Raumladung für die Entladung ist von v. Hippel u. J. Frank hervorgehoben worden, vgl. A. v. Hippel u. J. Franck, ZS. f. Phys. **57**, 696, 1929 und besonders A. v. Hippel, ebenda **80**, 19, 1933. Das obige in 2. entworfene Bild der Koronaentladung unterscheidet sich von dem von v. Hippel entworfenen allgemeinen Bild der Gasentladung dadurch, daß bei den schwachen Strömen, die bei der Koronaentladung vorkommen, keine vollständige Abschirmung der Anode stattfindet. Wie erwähnt, ändert die Raumladung bei dieser Entladungsform das Feld dicht vor der Anode nur sehr wenig.

pro Lawine sinkt. Die Koronaentladungscharakteristik ist ja dadurch bestimmt, daß $\alpha\beta = 1$ im raumladungserfüllten Felde wird, vgl. I, 13. Wenn die Raumladung groß ist, werden selbstverständlich die Schwankungen um den mittleren Wert klein. Die Wahrscheinlichkeit, daß die Entladung infolge zeitlichen Zusammentreffens von größeren Raumladungen und kleineren Stromstärken abreißt, muß deshalb bei größeren Raumladungen, und damit bei größeren Spannungen, abnehmen. Die Abreißwahrscheinlichkeit ist der mittleren Lebensdauer umgekehrt proportional, und es folgt also, daß die mittlere Lebensdauer mit der Spannung größer wird, wie es die Messung auch bestätigt.

Die Lebensdauer bei der minimalen Stromstärke wird durch Extrapolation aus den Messungen gleich etwa 0,1 sec gefunden. Die experimentelle Bestimmung von i_{min} ist an sich nicht sehr scharf, und t_m kann deshalb bei i_{min} nur der Größenordnung nach angegeben werden. Die einzelnen Entladungen sind in diesem Gebiete sehr langdauernd und die Eigenerregung muß deshalb eine Rolle spielen. Es ist anzunehmen, daß die Eigenerregung hier schon im Wasserstoff so intensiv ist, daß, wenn die Entladung abreißt, sie sogleich durch die Eigenerregung wieder gezündet wird. Ist die Eigenerregung besonders groß, wie in Stickstoff oder in Edelgasen, so muß man erwarten, daß schon bei viel kürzeren Lebensdauern die Entladungen eine so starke Eigenerregung hervorzurufen vermögen, daß die Entladung nach dem Abreißen sofort wieder zündet. Man hat also bei solchen Gasen zu erwarten, daß i_{min} besonders klein ist, wie es auch bei den Versuchen bestätigt wird.

In schwereren Gasen bewegt sich die Raumladung langsamer. Es ist deshalb zu erwarten, daß die sperrende Wirkung der Raumladung größer wird und die mittlere Lebensdauer mit der Spannung langsamer anwächst. Der Vergleich von den Lebensdauerkurven in H_2 und in O_2 zeigt auch, daß der Wert von $\alpha = 2{,}5$ in H_2 bis $\alpha = 1{,}6$ in O_2 herunterfällt. Die Lebensdauer in H_2 war zwar bei dem doppelten Druck gemessen wie die Lebensdauer in O_2, eine Umrechnung aber auf denselben Druck läßt diesen Unterschied noch stärker hervortreten. Bei $p = 40$ mm Hg ist in H_2 $\alpha = 3{,}8$ zu erwarten gegen den gemessenen Wert $\alpha = 1{,}6$ in O_2. Daß der Wert von t_0 in Sauerstoff etwas größer ist als in Wasserstoff, läßt sich vielleicht in Zusammenhang mit der kleineren Elektronengeschwindigkeit im Sauerstoff bringen.

Zur Diskussion der Verhältnisse in den verschiedenen Gasen kann man die Beschreibung mit Hilfe der Zone, vgl. I, 12, heranziehen. Im Wasserstoff war die Abhängigkeit der Anfangsspannung vom Druck durch die Annahme

einer Zonenlänge von etwa 60 bis 70 freien Elektronenweglängen λ_e und eines Spannungsabfalles innerhalb der Zone, der Zonenspannung U, von etwa 360 bis 400 Volt wiedergegeben. In Stickstoff und Sauerstoff sind die Zonen viel länger, etwa $200\,\lambda_e$, bei einer größeren Zonenspannung: in N_2 ist $U = 560$ Volt und in O_2 ist $U = 760$ Volt. In reinem Ne-He wird die Zone außerordentlich groß ($> 500\,\lambda_e$) und die Zonenspannung sehr klein, etwa 200 Volt. Da man die Zone mit dem Gebiet, in dem hauptsächlich der Aufbau der Elektronenlawine vor sich geht, identifizieren kann, zeigt dieses Resultat, wie die Elektronen in Edelgasen ihre Energie durch viele freie Weglängen summieren, bis sie genügende Energie zur Ionisierung oder Anregung haben. Deshalb kommt die Entladung schon zustande, wenn eine verhältnismäßig kleine Spannung (200 Volt) über viele Weglängen verteilt ist. In den zweiatomigen Gasen wird der Energieverlust bei jedem Stoß bedingen, daß die Spannung pro λ_e bei der Anfangsspannung größer sein muß. Der Quotient U/n, wo n die Zahl der freien Weglängen[1]) in der Zone ist, steigt von 0,25 Volt/λ_e in Ne-He bis auf 2,5 in N_2, 4 in O_2 und 6 Volt/λ_e in H_2, wie erwartet. Die Beimischung von H_2 in Ne-He verkleinert die Zonenlänge sehr beträchtlich: bei 0,8% H_2 ist die Zonenlänge etwa $300 \cdot \lambda_e$ und bei 7% H_2 bis auf $125 \cdot \lambda_e$ gesunken. Der Quotient U/n wird bzw. 0,9 und 2 Volt/λ_e. Es ist bemerkenswert und auch zu erwarten, daß die Konstanten der Entladung sich so stark verändern, selbst wenn die Beimischung von zweiatomigem Gas so gering ist, daß unter 125 Elektronenstößen nur ein Stoß gegen ein zweiatomiges Molekül stattfindet.

9. Technische Einzelheiten. In der umfangreichen Literatur der Zählrohre und Lichtzähler[2]) ist eine Fülle von Konstruktionen angegeben worden. Durch die vorliegende Arbeit lassen sich die verschiedenen Konstruktionen beurteilen und bestimmtere Angaben über die wesentlichen Seiten beim Bau von Zählrohren machen.

Das Zählrohr ist ein Gasentladungsrohr, und um ein einwandfreies Funktionieren des Rohres zu haben, muß man das Rohr ebenso sauber aufbauen wie die gewöhnlichen Elektronenröhren. Es ist von Bedeutung, daß der Isolationswiderstand zwischen den Elektroden groß ist. Als Isolationsmaterial kommt Glas, Quarz oder Bernstein in Frage. Hartgummi oder ähnliches ist zu vermeiden. Die Elektroden, d. h. Zylinder und Draht,

---

[1]) Als freie Elektronenweglänge ist $\lambda_e = 4\sqrt{2} \cdot \lambda_k$ angenommen, wo λ_k die kinetische freie Weglänge der Gasmoleküle bedeutet. — [2]) Aus den neuesten Arbeiten vgl. z. B. B. Rajewsky, Ann. d. Phys. (5) **20**, 13, 1934. die rein technisch ist, und Cosyns u. Bruyn (l. c.).

müssen im Vakuum ausgeheizt werden, falls man ein auf die Dauer konstant arbeitendes Rohr wünscht. Die sehr umstrittene Frage, ob der Draht einer Vorbehandlung bedarf oder nicht, läßt sich damit beantworten, daß eine Oberflächenschicht für die Wirkungsweise des Zählrohres unwesentlich ist. Es ist aber wahrscheinlich, daß die Oberflächenschicht teilweise als Vorschaltwiderstand wirkt, und da die günstige Größe des Vorschaltwiderstandes innerhalb verhältnismäßig enger Grenzen liegt, kann man annehmen, daß die kritische Einstellung des günstigsten Widerstandes bei der Herstellung der Oberflächenschicht erfolgt. Bei den Arbeiten mit metallisch reinen Oberflächen ist auf den günstigsten Wert des Vorschaltwiderstandes zu achten; kleine Werte geben einen zu engen Zählbereich, während große Werte zu große Aufladezeiten des Rohres bedingen, so daß das Rohr nicht imstande ist, sämtliche Impulse zu zählen wegen ungenügender Spannung am Rohr.

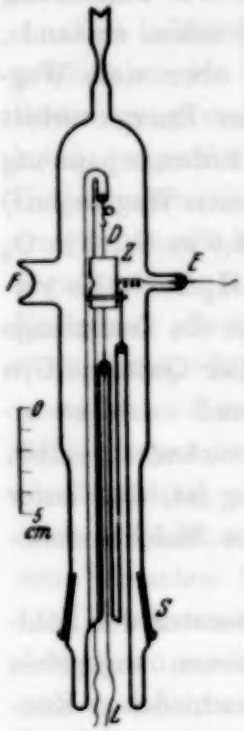


Fig. 14.

Die Konstruktion des Rohres, die in dieser Arbeit verwendet wurde, ist in Fig. 14 gezeigt. Das Rohr ist als Versuchsrohr mit leicht auswechselbaren Elektroden versehen. Damit es als Lichtzähler verwendet werden kann, ist ein ultraviolettdurchlässiges Fenster F seitlich angebracht. Der Zylinder Z wird von einer Glasstütze gehalten, während der Draht D von zwei anderen Stützen getragen wird, um einen besonders hohen Isolationswiderstand zwischen Z und D zu haben. Die äußere Verbindung des Zylinders erfolgt durch die Einschmelzstelle E. Die beiden Enden des Drahtes D sind mit den Zuleitungen L verbunden, damit der Draht bei der Herstellung ausgeglüht werden kann. Der Schliff bei S wird mit Picein von außen gedichtet. Die Drahtoberfläche muß glatt abgeschmirgelt werden, weil schon sehr kleine Unebenheiten (z. B. Fremdkörper) an dieser Oberfläche das Zählphänomen vollkommen verhindern können.

Die Oberfläche des Zylinders muß auch eben sein und das Material spielt nur eine wesentliche Rolle, wenn das Zählrohr als Lichtzähler arbeiten soll. In diesem Falle muß die Oberfläche lichtempfindlich gemacht werden, und die Erfahrungen, die man bei Photozellen macht, können hier verwertet werden. Zur Messung der Zahl der Stromstöße pro sec bedient man sich häufig eines allgemeinen Telephongesprächzählers, der aber nur bis zu etwa 5 bis 8 Stöße pro sec sicher arbeitet. Durch die vor-

liegende Arbeit ist nachgewiesen worden, daß die einzelnen Stromstöße alle gleich groß sind. Man wird dann mit Vorteil statt der Zahl der Stöße die Elektrizitätsmenge pro sec messen. Bei großen Zählgeschwindigkeiten ist deshalb eine Zählvorrichtung, wie z. B. Alfvén und Ohlin[1]) angeben, vorzuziehen.

10. Zusammenfassung. Die Druckabhängigkeit der Koronaentladung wird experimentell untersucht, und eine Formel wird abgeleitet, die die Resultate darstellt. Einige sehr lichtempfindliche Zählrohre mit natriumbehandelten Kathoden werden untersucht; das anomale Verhalten dieser Rohre ist auf die besonderen Eigenschaften der Natriumoberfläche zurückzuführen.

Zur Erklärung der instabilen Koronaentladung wird der Begriff der Lebensdauer der Entladung eingeführt. Die Messung der mittleren Lebensdauer erfolgt nach verschiedenen Methoden. Bei der Anfangsspannung wird die mittlere Lebensdauer 10^{-6} bis 10^{-7} sec und bei der minimalen Spannung etwa 10^{-1} sec bestimmt. Die Spannungsabhängigkeit der mittleren Lebensdauer ist eine exponentielle.

Aus der mittleren Lebensdauer kann man die Abreißwahrscheinlichkeit der Stromstöße im Zählrohr als Funktion der Spannung berechnen, und statistische Messungen haben die Resultate bestätigt. Versuche mit verschiedenen Gasen zeigen, daß der Mechanismus des Zählens in allen Gasen, einschließlich Edelgasen, prinzipiell derselbe ist. Die speziellen Eigenschaften einzelner Gase bedingen aber große quantitative Unterschiede[2]). Zum Schluß sind einige technische Einzelheiten angegeben.

Diese Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg fertiggestellt. Dem Direktor dieses Institutes, Herrn Professor Dr. G. Hertz, möchte ich für sein Interesse und viele Anregungen während der Untersuchungen meinen herzlichen Dank aussprechen.

Kopenhagen, Danmarks tekniske Højskole, September 1934.

---

[1]) H. Alfvén u. P. Ohlin, ZS. f. Phys. **90**, 416, 1934. — [2]) Die Ergebnisse dieser Arbeit erlauben gewisse Folgerungen über die Beweglichkeit der Ionen im Gasraum. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung sind geplant.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

Austrittsgeschwindigkeit der Elektronen bei der Spritzentladung.

Von **Hans Fricke** in Dresden.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 11. November 1934.)

Die von Güntherschulze und Fricke[1]) entdeckte neue Gasentladungsart kommt dadurch zustande, daß die Elektronen aus der Kathode, die aus einem Halbleiter mit aufgebrachter, äußerst dünner, feinpulveriger Oxydschicht besteht, mit solcher Geschwindigkeit herausspritzen, daß keinerlei Kathodenfall zur Aufrechterhaltung der Gasentladung erforderlich ist. Sie wurde deshalb zunächst „kathodenfallfreie Glimmentladung" genannt. Auf Veranlassung von Güntherschulze möchte ich statt dieses unbequemen und rein negativen Ausdrucks die kurze Bezeichnung „Spritzentladung" vorschlagen, weil eben ihr Kennzeichen darin zu sehen ist, daß die Elektronen aus der Kathode herausspritzen. In den bisherigen Untersuchungen[2]) konnte über die Geschwindigkeit der aus der Kathode herausspritzenden Elektronen nur die Angabe gemacht werden, daß sie mindestens so groß sind, daß die Elektronen im Gas hinreichend zu ionisieren vermögen, da ein Versuch, die Elektronengeschwindigkeit durch Sondenmessungen zu ermitteln, offenbar wegen zu großer Elektronengeschwindigkeit nicht zum Ziel geführt hatte. Es wurde deshalb von einer geschätzten Elektronengeschwindigkeit von 20 bis 30 e-Volt gesprochen.

Im folgenden wird eine Methode angegeben, die sich zur Bestimmung der Geschwindigkeit der Spritzelektronen geeignet erwies und über die mit ihr gemessenen Elektronengeschwindigkeiten berichtet. Wird an eine Gasstrecke mit Hilfe einer Spritzentladung Spannung gelegt, so kommt es in der Gasstrecke durch die stets vorhandenen Restionen zu einer Townsend-Entladung. Die positiven Ionen wandern zur Kathode, treffen auf die hochgradig isolierenden Al_2O_3-Körner und bleiben als positive Ladung auf der Oberfläche. Dies zieht eine Elektronenladung auf die Unterfläche, wodurch im Al_2O_3-Korn ein Feld entsteht. Ist nun das Feld groß genug,

---

[1]) A. Güntherschulze u. H. Fricke, ZS. f. Phys. **86**, 463, 1933. — [2]) A. Güntherschulze u. H. Fricke, ebenda **86**, 821, 1933; A. Güntherschulze, ebenda **86**, 778, 1933.

so werden darin die Elektronen beschleunigt und stoßen aus der Oberfläche heraus, wobei die Energie, die sie aufgenommen haben, größer als die Ablösearbeit sein muß. Ist z. B. die Spannung $U = 50$ Volt, so treten nur aus den Al_2O_3-Körnern ganz bestimmter Dicke Elektronen mit genügender Geschwindigkeit aus, während die kleineren und größeren Körner wirkungslos bleiben, d. h. die Entladung steuert sich selbst auf die geeignete Dicke ein. Läßt man die Entladung brennen, dann werden die bei 50 Volt wirksamen Al_2O_3-Körner mit der Zeit durch Zerstörung unwirksam und demzufolge muß die Spannung ansteigen, um aus den größeren Al_2O_3-Körnern, die dann wirksam werden müssen, Elektronen gegenüber Geschwindigkeit und Anzahl austreten zu lassen.

1. Einfluß der Einschaltdauer auf die Entladungsspannung.

Den Spannungsanstieg als Funktion der Brenndauer zeigt Fig. 1. Als Kathoden wurden verwendet Eisenelektroden mit Aquadagüberzug als

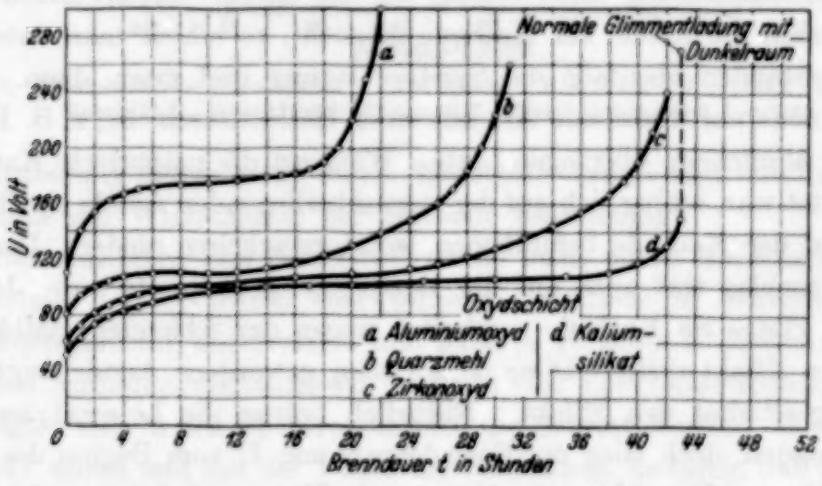


Fig. 1. Eisenelektrode + Aquadag + Oxydschicht. $F = 10\,cm^2$; $J = 10\,mA$; $p \approx 0{,}5$ Tor durch P_2O_5 getrockneter Wasserstoff. Elektrodenabstand $d = 3$ cm.

Unterlage und verschiedenen Oxyden als wirksame Schicht, wie in Fig. 1 angegeben. Fläche der Kathode $F = 10\,cm^2$; $J = 10\,mA$; $p \approx 0{,}5$ Tor; Wasserstoff hochgradig getrocknet durch im Entladungsraum befindliches P_2O_5. Alle Kurven haben den gleichen Anstiegscharakter. Wohlgemerkt darf aus der Fig. 1 nicht gefolgert werden, daß sich etwa Al_2O_3 schlechter eignet als ZrO_2 usw., denn die Wirksamkeit einer solchen präparierten Elektrode hängt von so vielen Zufälligkeiten der Herstellung ab, daß ein abschließendes Urteil noch nicht gegeben werden kann.

Besonders interessant ist die Kurve *D*, wo als wirksame Schicht Kaliumsilikat genommen wurde. Zu diesem Zweck wurde Kaliumsilikat in H_2O

gelöst und die Aquadagschicht mit einem dünnen Überzug versehen. Die Spannung U bleibt im Bereich einer langen Brenndauer nahezu konstant, um nach $t = 42$ Stunden plötzlich in die normale Glimmentladung mit Dunkelraum umzuschlagen. Dies bedeutet, daß die Kaliumsilikatschicht so dick war, daß bis 150 Volt Spannung Elektronen genügender Geschwindigkeit austreten konnten, dann war die Schicht durch die dauernde Elektronenbeschleunigung und die daraus folgenden Stöße zerstört. Darauf mußte U spontan von 150 Volt bis zum normalen Kathodenfall ansteigen. Die anderen Kurven A, B und C zeigen, daß bei diesen Oxyden Isolatorstückchen bis zu einer solchen Dicke vorhanden sein mußten, daß auch bei Spannungen über 150 Volt noch Elektronen genügender Energie aus ihnen herausspritzen konnten.

Das plötzliche Umschlagen der Spritzentladung in die normale Glimmentladung kann noch an einer anderen Erscheinung in viel schönerer Weise beobachtet werden. Wurde eine präparierte Kathode einer Dauereinschaltung unterworfen, bis der Effekt verschwunden war, und daraufhin die Anode zur Kathode gemacht, so erhielt man unter gewissen Umständen ebenfalls die Spritzentladung und zwar dann, wenn sich die Anode auf irgendeine Art mit einer Halbleiterschicht, z. B. Eisenoxyd oder ähnlichem, überzogen hatte. Während die präparierte Kathode eingeschaltet war, schlug sich auf der gegenüberliegenden Anode ein Bruchteil der auf der Kathode befindlichen Isolatorstückchen nieder. Derselbe Oxydniederschlag trat auch auf der Rezipientengrundplatte auf. Jedoch zeigte die Platte als Kathode geschaltet wegen der fehlenden Halbleiterschicht den Effekt nicht. Diese so wirksam gewordene Anode zeigte als Kathode geschaltet den Effekt. Natürlich betrug die Lebensdauer nur 2 bis 3 Stunden, doch stieg die Entladespannung U vom Beginn des Einschaltens bis zum Umschlagen in die normale Glimmentladung nur langsam an, siehe Fig. 2. Stromstärke, Druck, Gasart usw. genau wie in Fig. 1.

Für die verschiedenen Gase war die Lebensdauer überraschenderweise sehr verschieden. Beispiel: wirksame Kathode mit ZrO_2: $J = 1\ mA/cm^2$; $p \approx 0{,}5$ Tor.

In durch P_2O_5 getrocknetem Wasserstoff erreichte die Lebensdauer 40 bis 80 Stunden. War P_2O_5 nicht im Entladungsraum, so betrug sie nur 15 Stunden; in Neon etwa 11 Stunden und in Sauerstoff nur wenige Minuten. Bei Sauerstoff trat gleich beim Einschalten Funkenspiel an der Kathode auf. Durch diese Mikrolichtbogen wird allem Anschein nach die Aquadag- und Oxydschicht angegriffen, so daß die Spannung schnell bis zur normalen Glimmentladung steigt. Die beobachtete Abhängigkeit der

Lebensdauer von der Gasart beruht auf diesem Einfluß des Sauerstoffes. In Wasserstoff wird der aus den Gefäßwänden und Elektroden frei werdende Sauerstoff besonders in Gegenwart von P_2O_5 bei der Entladung zu H_2O gebunden und dieses durch das P_2O_5 sofort aus der Entladung entfernt. Anders ist das bei Neon, Argon, Helium usw. Dort wird das Gas während

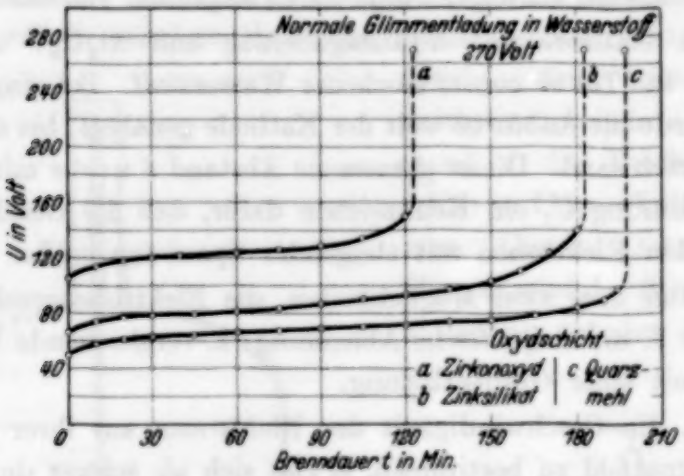


Fig. 2. Eisenelektrode + Halbleiter + Oxydschicht. $F = 10\,\text{cm}^2$; $J = 10\,\text{mA}$; $p \approx 0{,}5$ Tor durch P_2O_5 getrockneter Wasserstoff. Elektrodenabstand $d = 3\,\text{cm}$.

der Entladung immer mehr durch Sauerstoff verunreinigt und dadurch die Abnahme der Wirksamkeit der Kathode beschleunigt.

Das Auftreten von Sauerstoff wurde auch durch Spektralaufnahmen festgestellt. Z. B. wurde eine wirksame Kathode in Wasserstoff einer Dauereinschaltung unterworfen und nach je 10 Minuten Brenndauer unter gleichen Aufnahmeverhältnissen jedesmal eine Spektralaufnahme gemacht. Es zeigten sich in den Spektrogrammen die Sauerstofflinien, die am Anfang intensiv waren und mit der Dauer der Entladung, dadurch, daß der Sauerstoff bei Gegenwart von Wasserstoff zu H_2O gebunden wurde, immer mehr verschwanden. Um eine Täuschung auszuschließen, wurde in den Rezipienten von 0,5 Tor Wasserstoffdruck Sauerstoff vom Partialdruck 0,05 Tor eingelassen und hierauf wieder alle 10 Minuten ein Spektrogramm auf dieselbe Platte aufgenommen. Sofort erschienen wieder die Sauerstofflinien, die ebenso mit der Dauer der Entladung lichtschwächer wurden. Beim Einlassen des Sauerstoffs trat ebenso leichtes Funkenspiel an der Kathode auf, das mit der Reinigung des Wasserstoffs immer mehr zurücktrat.

II. Methode zur Bestimmung der Elektronengeschwindigkeit.

Durch Sondenmessungen konnte die Energie der aus der Oxydschicht austretenden Elektronen nicht bestimmt werden. Wenn auch feststeht,

daß bei der Spritzentladung die Elektronen mindestens mit 20 e-Volt austreten müssen, da sonst nicht genügend positive Ionen erzeugt werden konnten, so interessiert doch in erster Linie die absolute Geschwindigkeit der herausspritzenden Elektronen. Daß bei der Spritzentladung die Elektronengeschwindigkeit mit zunehmender Spannung Kathode—Anode bei Dauereinschaltung ansteigt, wurde durch folgenden Versuch festgestellt.

Wirksame Kathode mit Aquadagüberzug und Al_2O_3: $J = 10$ mA $=$ const; $p = 0{,}5$ Tor $=$ const; trockener Wasserstoff. Bei eingeschalteter Entladung wurde die Anode so weit der Kathode genähert, bis die Anodenglimmhaut verschwand. Dieser gemessene Abstand d wuchs mit steigender Entladungsspannung U, ein Kennzeichen dafür, daß die Geschwindigkeit der austretenden Elektronen mit steigender Spannung größer wird.

Es gibt nun u. a. zwei Möglichkeiten, die Elektronengeschwindigkeit zu bestimmen: 1. die magnetische Ablenkung; 2. vergleichende Reichweitebestimmung mit einer Glühentladung.

Der Weg, die Geschwindigkeit der Elektronen aus ihrer Ablenkung durch ein Magnetfeld zu bestimmen, erwies sich als schwer durchführbar.

Bei der Spritzentladung hat die Entladung auch schon in Molekülgasen einen diffusen Charakter. Dies ist auch zu erwarten, da die Oxydschicht keine zusammenhängende Fläche ist, sondern aus einzelnen Isolatorstückchen besteht. Nach v. Hippel vermögen in ein Kristall eingebrachte fremde Elektronen beim Anlegen eines Feldes innerhalb bestimmter Kristallrichtungen zu strömen. Also ist die Richtung der austretenden Elektronen abhängig von der Lage der Strömungsbahnen in den Isolatorstückchen[1]). Die magnetische Ablenkung einer solchen diffusen Entladung ist wohl zu erkennen, jedoch hat eine Ausmessung wenig Aussicht auf Exaktheit. Hierzu kommt noch, daß durch magnetische Ablenkung die Strömungsverhältnisse weitgehend geändert werden, was sich in einer entsprechenden Änderung der Entladungsspannung zeigte.

Nachdem orientierende Versuche die Aussichtslosigkeit, mit dieser Methode genaue Werte zu erhalten, gezeigt hatten, wurde versucht, die Geschwindigkeit durch vergleichende Reichweitebestimmung mit einer Glühelektronenentladung festzustellen. Der Grundgedanke ist folgender. Zwischen einen glühenden Wolframdraht als Kathode und der Anode werden bei konstant gehaltenem Emissionsstrom mit Hilfe der Unterheizung des Glühdrahtes verschiedene Beschleunigungsspannungen gelegt und die Anode so weit der Kathode genähert, bis jedesmal die Anoden-

[1]) A. v. Hippel, ZS. f. Elektrochem. **39**, 506, 1933

glimmhaut verschwindet. Das Verschwinden der Anodenglimmhaut ist die Folge davon, daß so viel Elektronen mit Ionisierungsenergie vor der Anode ankommen, daß eine beschleunigende Spannung zur Erzeugung der benötigten Mengen positiver Ionen überflüssig wird. Der Anodenabstand, bei der die Anodenglimmhaut verschwindet, gibt also die Ionisierungsreichweite der von der Kathode ausgehenden und unmittelbar vor der Kathode durch die angelegte Spannung beschleunigten Elektronen. U entspricht dann die Elektronengeschwindigkeit in e-Volt und Abstand d die Reichweite. Man erhält so U in e-Volt als Funktion vom Abstand Anode—Kathode. Hierauf wird der Strom der Spritzentladung auf den gleichen Wert

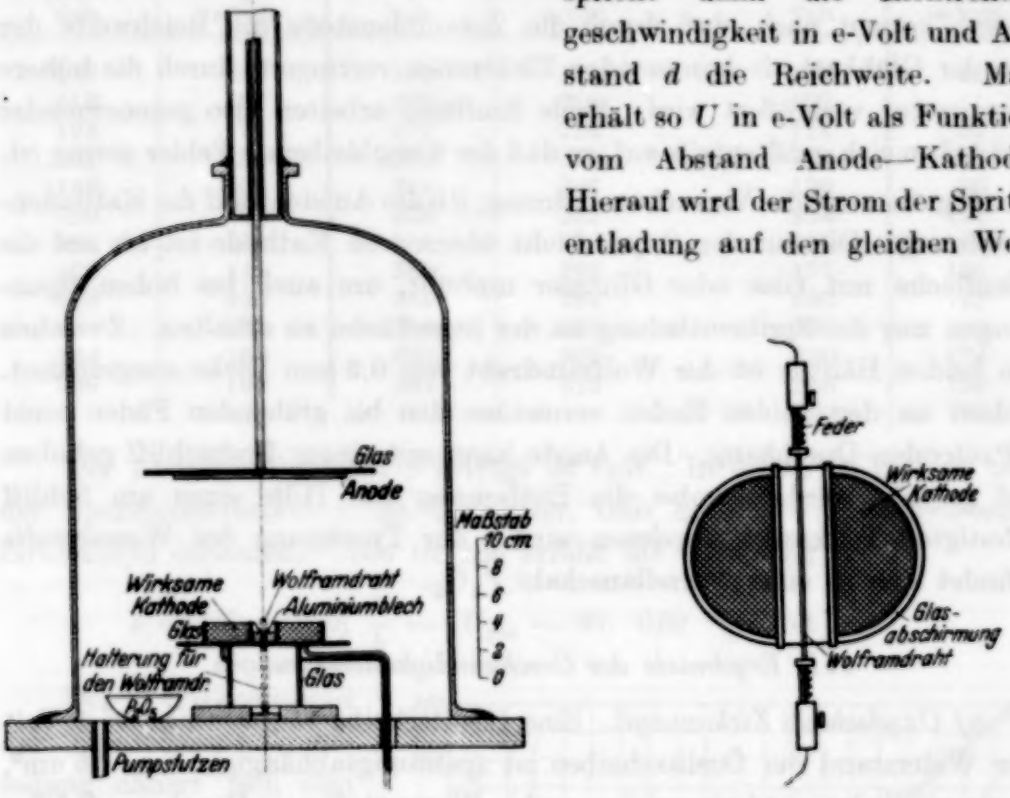


Fig. 3a. Fig. 3b.

Fig. 3a und b. Versuchsanordnung.

eingestellt, wie zuvor der Strom vom Glühdraht zur Anode und die Anode wieder so weit der Kathode genähert, bis die Anodenglimmhaut verschwindet. Dabei bleibt der Heizstrom des Glühdrahtes eingeschaltet, damit die gleiche Temperaturverteilung im Gas vorliegt, wie bei dem ersten Versuch. Für diesen Abstand erhält man dann aus der jedesmal neu aufgenommenen Eichkurve für die Glühelektronenentladung die Geschwindigkeit der aus der Kathodenoberfläche austretenden Elektronen in e-Volt.

Zwischen den beiden Entladungen besteht der Unterschied, daß bei der Spritzentladung die Elektronen in der Kathode beschleunigt werden, also mit voller Geschwindigkeit in den Entladungsraum treten, während

sie bei der Glühkathodenentladung erst im Entladungsraum ihre Geschwindigkeit erhalten. Die Dicke der Zone, in der diese Beschleunigung erfolgt, läßt sich mit Hilfe der Langmuirschen Sondentheorie berechnen. Eine derartige Rechnung ergab, daß die Zone bei den gewählten Versuchsbedingungen so dünn ist, daß bei den angewandten Gasdrucken in ihr eine merkliche störende Anzahl von Zusammenstößen noch nicht vorkommt, wobei die hohe Temperatur von 2000° in der unmittelbaren Nähe der Glühkathode sehr günstig wirkt, weil sie den Gasdruck weitgehend verringert. Hierzu kommt noch, daß durch die Zusammenstöße die Reichweite der von der Glühkathode kommenden Elektronen verringert, durch die höhere Temperatur vergrößert wird. Beide Einflüsse arbeiten also gegeneinander und heben sich größtenteils auf, so daß der übrigbleibende Fehler gering ist.

Fig. 3a zeigt die Versuchsanordnung, 3b die Aufsicht auf die Kathodenanordnung. Die mit der Oxydschicht überzogene Kathode ist bis auf die Stirnfläche mit Glas oder Glimmer umhüllt, um auch bei hohen Spannungen nur die Spritzentladung an der Stirnfläche zu erhalten. Zwischen den beiden Hälften ist der Wolframdraht von 0,3 mm Dicke ausgespannt. Federn an den beiden Enden vermeiden den bei glühenden Fäden sonst auftretenden Durchhang. Die Anode kann mit einem Drehschliff gehoben und gesenkt werden, wobei die Entfernung mit Hilfe eines am Schliff befestigten Teilkreises abgelesen wird. Zur Trocknung des Wasserstoffs befindet sich in einer Porzellanschale P_2O_5.

III. Ergebnisse der Geschwindigkeitsmessungen.

a) Oxydschicht Zirkonoxyd. Eine Ocelitscheibe von 50 Ohm bei 5 Volt (der Widerstand der Ocelitscheiben ist spannungsabhängig), $F = 25\ cm^2$, wurde mit Zirkonoxyd eingerieben und in Wasserstoff vom Druck $p \approx 0{,}4$ Tor einer Dauereinschaltung unterworfen. Für jeden Spannungswert wurde die Elektronengeschwindigkeit mehrmals bestimmt. Tabelle 1a enthält die Mittelwerte aus der großen Zahl der Meßpunkte. Die einzelnen Werte streuten um 5%. Diese Methode ermöglicht also eine ziemlich genaue Bestimmung der Elektronengeschwindigkeit. Eine nochmalige Bestimmung von e als Funktion von U_{ges} mit einer neu eingeriebenen Ocelitscheibe gab dieselben Werte, siehe Tabelle 1b.

Fig. 4 zeigt e in e-Volt als Funktion der Gesamtspannung U_{ges}.

Es ergibt sich die überraschende Tatsache:

1. Die Elektronengeschwindigkeit steigt mit der Entladungsspannung linear an.

2. Die Ausbeute an Elektronen ist überraschend hoch. Bei 300 Volt Gesamtspannung treten z. B. die Elektronen mit einer Geschwindigkeit von 235 e-Volt aus der Kathodenoberfläche aus; Ausbeute also 78%.

Tabelle 1a.
$J = 10$ mA.
$J_{emission} = 10$ mA.

U_{ges} Volt	e e-Volt	U_{ges} Volt	e e-Volt
107	63	245	191
113	67	267	210
123	76	277	220
131	85	289	229
143	92	314	248
155	104	326	257
161	111	335	268
169	115	350	283
178	125	365	294
200	142	380	303
224	168	392	309
237	182	397	315

Tabelle 1b.
$J = 10$ mA.
$J_{emission} = 10$ mA.

U_{ges} Volt	e e-Volt
83	41
102	61
111	67
123	77
138	90
153	106
165	113
177	126
190	137
209	154
230	174
248	185
280	215

Der Abszissenabschnitt b beträgt 36 Volt. In diesen 36 Volt ist teils der Spannungsverbrauch im Halbleiter, teils der in dem eingeriebenen Zirkonoxyd enthalten. Die Gerade erfüllt die Gleichung:

$$e = (U_{ges} - b)\,\frac{a}{b} = (U_{ges} - 36) \cdot 0{,}89 \quad \text{[e-Volt]}.$$

Der Wirkungsgrad der Elektronenspritzentladung nähert sich also dem Wert 90%.

Der Spannungsverbrauch der Ocelitscheibe bei der Spritzentladung ist nicht einmal angenähert zu ermitteln, da er von der Temperatur, der Gasbeladung, der Oberflächenbeschaffenheit und anderem mehr abhängt. Messungen, die im hiesigen Institut von Herrn

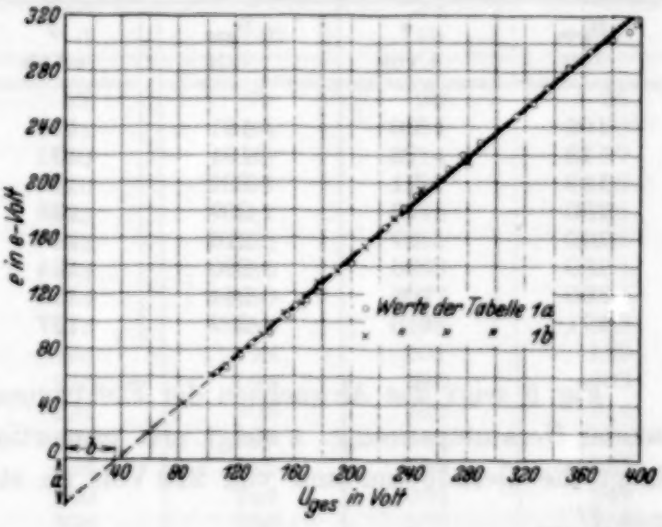


Fig. 4. Ocelitscheibe mit Zirkonoxyd eingerieben. $F = 25\,cm^2$; $J = 10$ mA: $p \approx 0{,}4$ Tor durch P_2O_5 getrockneter Wasserstoff.

W. Lehmann an Ocelitscheiben der Firma Conradty, Nürnberg, gemacht wurden, ergaben je nach den Versuchsbedingungen Widerstands- und Spannungswerte, die um 200 bis 300% streuten.

Des weiteren wurde die Stirnfläche einer Eisenelektrode mit Aquadag überzogen und darauf eine Schicht ZrO_2 gebracht, sonst wie vorher. Es ergaben sich folgende Werte:

U_{ges} Volt	e e-Volt	U_{ges} Volt	e e-Volt
97	87	107	94
103	90	120	105

Der Versuch konnte aus folgendem Grunde nicht zu Ende geführt werden. Wurde die Spritzentladung eingeschaltet, so schlugen sich Teile der verhältnismäßig lose auf der Aquadagschicht liegenden Zirkonoxydschicht auf den Wolframdraht nieder. Dieser Wolframdraht bildete dann mit dem festhaftenden ZrO_2 eine Art Oxydkathode. Auch durch längeres Brennen des Drahtes war es nicht möglich, die störende Oxydschicht zu beseitigen und eine stabile Emission zu erhalten.

Es wurde daher als Oxyd Al_2O_3 genommen.

b) Oxydschicht Aluminiumoxyd. Ocelitscheibe 50 Ohm bei 5 Volt; $F = 25\,cm^2$ mit Al_2O_3 eingerieben; $J = 10\,mA$; Wasserstoffdruck $p = 0{,}4$ Tor. In Tabelle 2 sind die Mittelwerte für e und U_{ges} enthalten.

Tabelle 2.

U_{ges} Volt	e e-Volt	U_{ges} Volt	e e-Volt	U_{ges} Volt	e e-Volt
106	60	181	124	277	174
113	72	191	131	302	192
119	71	201	139	312	198
130	79	209	138	322	204
140	87	216	146	330	207
150	96	230	154	339	210
160	106	244	162	345	214
171	116	259	167	352	220

Fig. 5 zeigt das Anwachsen der Elektronengeschwindigkeit mit wachsender Gesamtspannung. e steigt erst proportional mit U_{ges}. Bei 180 Volt biegt die Gerade um und von 210 Volt an steigt e wieder proportional mit U_{ges}.

Diese verschiedenen Steilheiten der Kurvenäste können vielleicht folgendermaßen erklärt werden. Das Aluminiumoxyd ist auf der Stirn-

fläche der Ocelitscheibe eingerieben, wobei sicherlich nur Al_2O_3-Körner bis zu ganz bestimmter Dicke auf dem Ocelit haften bleiben. Bis 180 Volt sind diese Al_2O_3-Körner voll wirksam. Ist die Gesamtspannung bei der Daereinschaltung über 180 Volt gestiegen, so haben die Al_2O_3-Körner an Wirksamkeit verloren. Demzufolge muß sich in unmittelbarer Nähe der Oxydoberfläche von selbst ein zusätzliches Feld bilden, welches die austretenden Elektronen auf die erforderliche Geschwindigkeit beschleunigt. Die prozentuale Ausbeute wird dabei, wie es ja auch bei der normalen Glimmentladung der Fall ist, kleiner werden. Daß dieser Effekt nicht auch bei ZrO_2 eintritt, liegt vielleicht an der verschiedenartigen Wirksamkeit beider Oxyde.

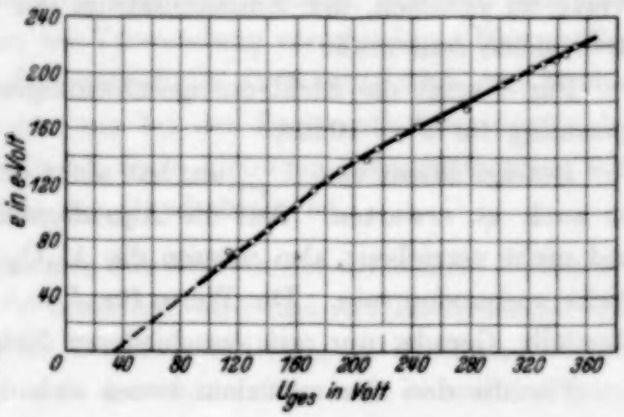


Fig. 5. Ocelitscheibe mit Aluminiumoxyd eingerieben. $F = 25\,cm^2$; $J = 10\,mA$; $p \approx 0{,}4$ Tor durch P_2O_5 getrockneter Wasserstoff.

Aluminiumoxyd auf Aquadagschicht: $F = 25\,cm^2$; $J = const$; $p \approx 0{,}4$ Tor.

Tabelle 3.

$J = 5$ mA		$J = 10$ mA		$J = 15$ mA	
U_{ges} Volt	e e-Volt	U_{ges} Volt	e e-Volt	U_{ges} Volt	e e-Volt
80	73	87	79	90	76
92	84	91	84	104	90
102	92	100	89	114	97
120	109	110	97	127	108
140	126	125	111	145	125
153	138	143	125	155	138
166	154	152	136	169	154
183	170	164	150	177	161
199	183	173	158	196	183
213	196	192	178	201	189
224	208	210	194	220	203
237	220	222	206	220	214
259	243	234	220	246	231
278	259	243	225	255	237
291	273	260	244	264	249
302	282	274	258	272	256
		292	274	283	268
		302	284		
		320	300		

Es wurde die Elektronengeschwindigkeit als Funktion der Gesamtspannung bei verschiedenen Stromstärken bestimmt, wobei, um richtige Werte zu erhalten, der Emissionsstrom der Glimmentladungsstromstärke stets gleich sein muß.

Fig. 6 zeigt die Elektronengeschwindigkeit als Funktion der Gesamtspannung für $J = 10$ mA.

e steigt linear mit U_{ges} an, hat nicht den Knick wie bei Fig. 5. Dies ist auch zu erwarten. Auf die Aquadagschicht war das Al_2O_3 gestreut und nicht verrieben; also müssen die Al_2O_3-Körner bis zu einer größeren Dicke vorhanden sein. Die Werte für $J = 5$ mA und $J = 10$ mA ergeben ebenfalls Gerade, nur mit verschiedener Neigung zur Abszissenachse.

Für die drei Stromstärken lassen sich die Formeln aufstellen:

$$J = 5\text{ mA}: e = (U_{ges} - 4) \cdot 0{,}94 \text{ e-Volt};$$
$$J = 10\text{ „ }: e = (U_{ges} - 8) \cdot 0{,}96 \text{ „ };$$
$$J = 15\text{ „ }: e = (U_{ges} - 15) \cdot 0{,}995 \text{ „ }.$$

Mit Aquadag als Unterlage erreicht der Wirkungsgrad der Spritzentladung 95 bis 99%.

Der Spannungsverlust im Halbleiter und in der Oxydschicht wird mit zunehmender Stromstärke größer, doch wird gleichzeitig die Ausbeute besser, d. h. mit zunehmendem J verlaufen die Geraden immer steiler. Dies ist auch aus naheliegenden Gründen anzunehmen. Die Al_2O_3-Körner sind auf ihrer Unter- und Oberfläche verschieden geladen. Ein gewisser teilweiser Ausgleich der Ladungen tritt bestimmt auf. Dieser Teil geht also für die Bildung des Beschleunigungsfeldes verloren. Mit wachsender Stromstärke werden die durch Ausgleich verlorengehenden Ladungen prozentual immer weniger ins Gewicht fallen, die Ausbeute muß demnach mit wachsender Stromstärke immer besser werden. Erstaunlich ist, daß die Elektronen mit einer Geschwindigkeit aus der Oxydschicht herausspritzen, die in Volt gemessen nahezu der Gesamtspannung entspricht.

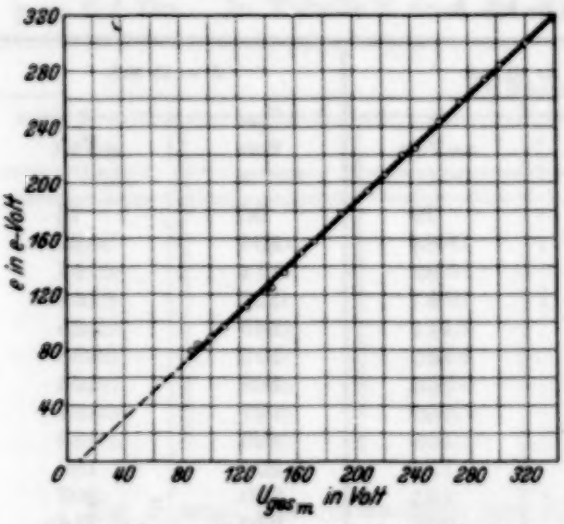


Fig. 6. Eisenelektrode + Aquadag + Aluminiumoxyd. $F = 25$ cm²; $J = 10$ mA; $p \approx 0{,}4$ Tor durch P_2O_5 getrockneter Wasserstoff.

Theoretisch ist nach von Hippel eine solche Ausbeute möglich, jedoch ist bei einer Glimmentladung eine solche Ausbeute völlig neuartig. Eine Klärung der Verhältnisse läßt sich eventuell dadurch erzielen, daß man Geschwindigkeitsbestimmungen bei Verwendung verschiedener Korngrößen der Oxyde vornimmt. Nach der vorläufigen Auffassung über den Mechanismus der Elektronenbeschleunigung bei der Spritzentladung dürfte das lineare Anwachsen von e in Volt bei desto kleinerer Gesamtspannung aufhören, je kleiner die Korngröße der Oxydschicht ist.

Des weiteren wird angenommen, daß sich vor der wirksamen Kathodenoberfläche ein zusätzliches Feld ausbildet, also eine Art Kathodenfall entsteht, wenn die Oxydschicht bei Dauereinschaltung an Wirksamkeit verliert. Dasselbe tritt auch ein, wenn der Gasdruck so weit vermindert wird, daß die positiven Ionen nicht mehr ausreichen, um diejenigen Elektronen zu neutralisieren, die eine so geringe Geschwindigkeit erhalten, daß sie in der Oberfläche eine Ladung hervorrufen, die das Feld abschirmt. Mit diesem zusätzlichen Feld läßt sich der Knick in der Kurve 5 erklären.

Anders ist es bei der Kurve in Fig. 6. Hier erscheint bei $U_{ges} = 200$Volt eine Art Dunkelraum, der bei 300 Volt Gesamtspannung etwa 10 mm dick ist. Trotzdem steigt e weiter linear an. Optisch ist dieser Dunkelraum von dem der normalen Glimmentladung verschieden. Man sieht aus der Kathodenoberfläche Elektronen herausspritzen, die Leuchtintensität ist aber gering. Treten z. B. die Elektronen mit 250 Volt aus, so wird infolge der bei großen Elektronengeschwindigkeiten abfallenden Anregungsfunktion die Leuchtintensität gering sein und erst dann ein Maximum erreichen, wenn die Elektronen auf ihrem Fluge so viel an Geschwindigkeit eingebüßt haben, daß die Anregungsfunktion ihr Maximum erreicht.

Zusammenfassung.

1. Für die „kathodenfallfreie Glimmentladung" wird der kürzere Ausdruck „Spritzentladung" vorgeschlagen.

2. Wird eine wirksame Kathode einer Spritzentladung einer Dauereinschaltung unterworfen, so steigt mit wachsender Zerstörung der wirksamen Oxydschicht die Spannung an. Die Lebensdauer der Schicht beträgt bis 70 Stunden.

3. Wird eine wirksame Kathode eingeschaltet, so wird Sauerstoff frei, der die Zerstörung der Schicht beschleunigt. Aufgenommene Spektrogramme lassen das Auftreten von Sauerstofflinien erkennen.

4. Bei geeigneter Herstellung der Schicht ist das Umschlagen in die normale Glimmentladung bei beendeter Wirksamkeit der Oxydschicht deutlich zu erkennen.

5. In Wasserstoff ist die Lebensdauer am größten, wenn der frei werdende zu H_2O gebundene Sauerstoff durch P_3O_5 sofort beseitigt wird. In Sauerstoff beträgt sie nur einige Minuten. In Edelgasen verringert der aus den Gefäßwänden und Elektroden austretende Sauerstoff die Lebensdauer.

6. Die Elektronenenergie ist sehr hoch. Bei 300 Volt Gesamtspannung ergeben sich Elektronengeschwindigkeiten, die 280 e-Volt entsprechen.

7. Wird eine Spritzkathode einer Dauereinschaltung unterworfen, so steigt die Geschwindigkeit der aus der Kathode herausspritzenden Elektronen inear mit der Entladungsspannung an.

8. Wie weit die Elektronengeschwindigkeit mit der Gesamtspannung ansteigt, liegt allem Anschein nach an der Korngröße der Oxydschicht und an dem inneren Aufbau der Kristallgitter der verwendeten Oxyde.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Güntherschulze bin ich für das jederzeit fördernde Interesse zu großem Dank verpflichtet. Gleichzeitig danke ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Gewährung der Mittel zur Durchführung der Versuche.

Induzierte Prädissoziation der Te_2-Moleküle.

Von **V. Kondratjew** und **A. Lauris** in Leningrad.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Oktober 1934.)

Auf Grund der Untersuchung des Absorptionsspektrums des Tellurdampfes in Anwesenheit von Stickstoff wird festgestellt, daß die Absorptionskoeffizienten der anfänglichen Glieder der Deslandresschen Serien eine selektive Zunahme erleiden, welche mit der durch die Zusammenstöße mit Fremdmolekülen induzierten Dissoziation der angeregten Te_2-Moleküle im Zusammenhang gebracht wird. Es wird weiter gezeigt, daß der die Prädissoziation bedingende nicht stationäre Zustand des Te_2-Moleküls ein $^3\Pi_g$-Zustand sein kann. Nach den neuen und früheren Angaben werden die Potentialenergiekurven für die vier bis jetzt bekannten Elektronenzustände des Te_2-Moleküls konstruiert.

Der Ausdruck „induzierte Prädissoziation" bedeutet die Dissoziation des angeregten Moleküls unter dem Einfluß von äußeren Faktoren. Als solcher Faktor kann z. B. das äußere Magnetfeld oder die Stöße der Moleküle dienen. Die Wirkung dieser beiden Faktoren wurde an Joddämpfen beobachtet. Ihre Rolle besteht in der Durchbrechung dieser oder jener Quantenverbote, weswegen ein angeregtes Molekül aus einen stabilen Zustand in einen der instabilen Elektronenzustände ohne Ausstrahlung übergeht, was eben die Ursache seiner Dissoziation ist. Nach Turner[1]) hängt die Dissoziation eines angeregten Jodmoleküls unter der Wirkung der Stöße von Fremdmolekülen mit der Durchbrechung der Auswahlregel für die Quantenzahl J ($\Delta J = 0$)[2]) zusammen. Die dadurch bedingte Übergangsmöglichkeit des Moleküls in einen instabilen Zustand verringert seine mittlere Lebensdauer im angeregten Zustand. Dies ist die Ursache der Verbreiterung der entsprechenden Energieniveaus. Deshalb haben die Moleküle, welche im Augenblick ihrer Zusammenstöße mit Fremdmolekülen Licht absorbieren, einen größeren Absorptionskoeffizienten im Vergleich mit den isolierten Molekülen, was zu einer gesamten Verstärkung der Absorption des gegebenen Gases führt, welche mit der Zunahme des Druckes des Fremdgases steigt. Diese Tatsache gestattet die Erscheinung der induzierten Prädissoziation mittels einer einfachen Methode der Untersuchung der Absorptionsspektren in Anwesenheit von Fremdgasen, als einer optisch inerten Beimengung, zu untersuchen.

Wie dies besonders anschaulich von Kondratjew und Polak[3]) am Beispiel von Jod gezeigt wurde, äußert sich die induzierte Prä-

[1]) L. Turner, Phys. Rev. **41**, 627, 1932. — [2]) J ist die Quantenzahl, welche den Gesamtdrehimpuls des Moleküls bestimmt. — [3]) V. Kondratjew u. L. Polak, Phys. ZS. d. Sowjetunion **4**, 764, 1933.

dissoziation im Absorptionsspektrum in einem Auftreten von selektiven Absorptionsmaxima, die durch mehr oder weniger enge Spektralbezirke begrenzt sind und mit den Gebieten verbunden sind, in denen sich die Kurven der potentiellen Energie des Moleküls, welche seinem stabilen und instabilen Zustand entsprechen, schneiden. Diese Forscher haben auch gezeigt, daß die Wirksamkeit der Zusammenstöße eines angeregten Jodmoleküls mit einem Fremdmolekül im Sinne der Dissoziation des Jodmoleküls praktisch von der Natur des Molekularfeldes des Fremdmoleküls unabhängig ist. Dies kann als ein überzeugender Beweis der Turnerschen Voraussetzeng über die Durchbrechung des Quantenverbotes dienen.

Die induzierte Prädissoziation, die bis jetzt nur am J_2, Br_2[1]), N_2[2]) und NO[3]) nachgewiesen war, ist anscheinend als eine durchaus allgemeine Erscheinung zu betrachten. Deshalb war es von Interesse, sie an anderen Objekten zu beobachten. Zu diesem Zwecke wurde auch die vorliegende Untersuchung vorgenommen. Als neues Objekt haben wir Tellur gewählt, dessen Absorptionsspektrum eingehend von Rosen[4]) untersucht wurde.

Das feste Tellur wurde in einen kugelförmigen Kolben aus einem schwerschmelzbaren Glas „durobax" gebracht, welches eine Temperatur oberhalb 700° C aushalten kann. Der Kolben wurde in einen elektrischen Ofen eingesetzt und mittels eines Schliffes mit einer Vakuumanordnung und einem Kolben vereinigt, welcher mit einem inerten Gas gefüllt war. Als solches wurde Stickstoff gewählt, der aus Natriumazid gewonnen wurde. Ein großer Teil der Versuche wurde bei einer Temperatur des Ofens von 620° C angestellt, bei welcher der Druck der Te_2-Dämpfe 0,0088 mm Hg beträgt. Zwecks Vermeidung der Diffusion der Te_2-Dämpfe aus der Kugel wurden die Versuche in Anwesenheit von Stickstoff durchgeführt, dessen minimaler Druck 20 mm Hg betrug. Der Maximaldruck von Stickstoff war 450 mm Hg. Bei der Arbeit mit großen Stickstoffdrucken wurde das Gas ($Te_2 + N_2$) vor jedem Versuch während einiger Stunden bei konstanter Temperatur (Versuchstemperatur) gehalten, damit man sicher war, daß das Kugelvolumen mit Te_2-Dämpfen vollkommen angefüllt ist. Als Lichtquelle diente eine 300 Watt-Projektionskinolampe, deren Licht mit Hilfe von Linsen auf die Kugel, sowie auf den Spalt des Zeissschen Spektrographen (Modell für Chemiker) konzentriert wurde. Die Messungen der Absorptionsintensität erfolgten durch Vergleich der

---

[1]) V. Kondratjew u. L. Polak, ZS. f. Phys. **76**, 386, 1932. — [2]) J. Kaplan, Phys. Rev. **38**, 373, 1931. — [3]) O. Wulf, Phys. Rev. **46**, 316. 1934. — [4]) B. Rosen, ZS. f. Phys. **43**, 69, 1927.

Absorptionsspektren des durch Stickstoff verdünnten Tellurs mit den Spektren, die durch einen Satz von Netzen von verschiedenem Durchsichtigkeitsgrade aufgenommen wurden. Die Spektren wurden mit Hilfe eines Mollschen Mikrophotometers photometriert, wonach die Schwärzungskurven für verschiedene Wellenlängen konstruiert wurden, die den Zentren der Absorptionsbanden von Te_2 entsprechen. Diese Schwärzungskurven dienten zur Messung der Änderung der Absorptionsintensität von Tellur in Anwesenheit von Stickstoff (siehe Anm. 3, S. 741). Als Maß der Änderung der Absorptionsintensität wurde, wie auch bei den Versuchen von Kondratjew und Polak mit Jod, die Größe

$$\log J/J' = \Delta\mu \, \mathrm{d} \log e$$

genommen, wo J und J' die Intensitäten des durch die Kugel durchgegangenen Lichtes bedeuten, wenn diese bzw. mit Dämpfen von Tellur + 20 mm Hg Stickstoff und mit Tellurdämpfen (unter demselben Partialdruck) + N mm Hg Stickstoff gefüllt war; $\Delta\mu = \mu' - \mu$ ist die Differenz der Absorptionskoeffizienten beider Gemische, d die Dicke der absorbierenden Schicht (Kugeldurchmesser), welche 4,5 cm beträgt, und e die Basis der natürlichen Logarithmen. Die Untersuchung der Abhängigkeit des Prädissoziationseffektes vom Drucke des Stickstoffs bildete nicht den Gegenstand unserer Arbeit. Deshalb wurden keine systematischen Messungen bei verschiedenen Drucken des letzteren durchgeführt. Wir haben unsere Aufgabe bloß auf das einfache Konstatieren des zu erwartenden Effektes beschränkt.

Ein derartiger Effekt war tatsächlich von uns nachgewiesen worden, wie dies aus der Fig. 1 zu ersehen ist. In dieser Figur sind auf der Abszissenachse die Wellenlängen aufgetragen, welche den Absorptionsbanden von Tellur entsprechen, wobei auch die Banden selbst wiedergegeben sind, welche drei Deslandressche Serien bilden ($0 \to v'$, $1 \to v'$ und $2 \to v'$), und auf der Ordinatenachse die Größen $\Delta\mu \, d \log e$ für jede Bande. Dabei sind durch Kreuzchen die Werte dieser Größen für die Serie $0 \to v'$ vermerkt, durch weiße Kreischen für die Serie $1 \to v'$ und durch schwarze für die Serie $2 \to v'$. Aus der Kurve der Fig. 1 sehen wir klar, daß die Größe $\Delta\mu$, welche innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen im Intervall $v' = 24—8$ konstant ist, von $v' = 7$ in der Richtung der kleineren v' rasch zu steigen beginnt. Diese selektive Änderung des Absorptionskoeffizienten spricht gemäß dem Obenerwähnten für die induzierte Prädissoziation der angeregten Tellurmoleküle, welche sich auf tiefen Energieniveaus befinden.

Die Möglichkeit der Prädissoziation des Te_2-Moleküls folgt aus der Tatsache, daß die Anregungsenergie, welche mit dem zu betrachteten

Spektrum verbunden ist, größer als die Dissoziationsenergie ist. In der Tat beträgt nach den Angaben von Rosen (l. c.) die Anregungsenergie $E = 22\,671\ \mathrm{cm^{-1}} = 64{,}3$ kcal. Die Dissoziationsenergie von Tellur können wir aus den folgenden Daten berechnen. Durch Extrapolieren der Schwingungsniveaus des angeregten Moleküls bis zur Konvergenzgrenze nach den Rosenschen Daten erhalten wir für die Dissoziationsenergie des angeregten Moleküls $D' = 6630\ \mathrm{cm^{-1}} = 18{,}8$ kcal. Ferner finden

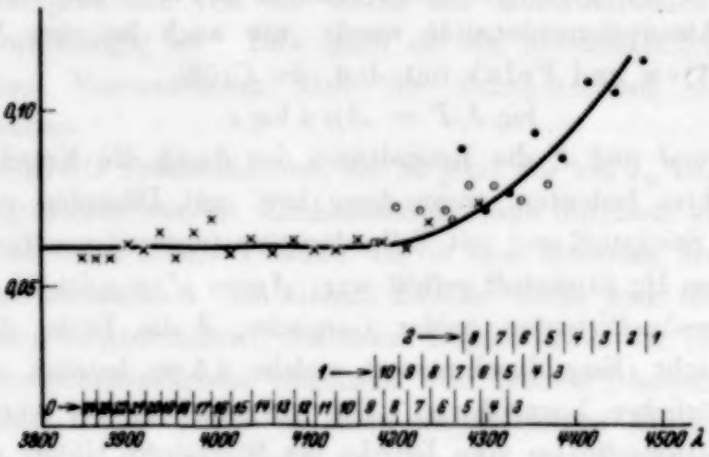


Fig. 1.

wir gemäß der bekannten Beziehung $E + D' = D + A$, wo D die Dissoziationsenergie eines normalen Moleküls und A die Energie des angeregten Te-Atoms sind, $D + A = 83{,}1$ kcal. Unter der Annahme, daß das angeregte Te_2-Molekül in Te $(^3P_2)$ + Te $(^1D_2)$ dissoziiert, wie dies im Falle von O_2 und S_2, die dem Te_2 analog sind, stattfindet, können wir setzen $A = {}^1D_2 - {}^3P_2$. Diese Größe beträgt gemäß den Daten von Mc Lennan und Crawford[1]) $A = 10\,559\ \mathrm{cm^{-1}} = 29{,}9$ kcal, woraus wir $D = 53{,}2$ kcal, d. h. $E > D$ finden.

Die gewöhnliche Prädissoziation im Tellur wurde von Hirschlaff[2]) nachgewiesen, mit der Grenze von etwa λ 3895 Å, was $v' = 21$ entspricht. Unter der Annahme, daß als normaler und angeregter Zustand des Te_2-Moleküls, analog O_2 und S_2 bzw. die Zustände ${}^3\Sigma_g^-$ und ${}^3\Sigma_u^-$ gelten, hat Hirschlaff gezeigt, daß der instabile Zustand, welcher die Prädissoziation von Te_2 bedingt, der Zustand ${}^3\Pi_u$ ist, welcher aus den normalen Zuständen der Te-Atome entsteht.

---

[1]) J. C. McLennan u. M. J. Crawford, Nature **124**, 834, 1929. — [2]) E. Hirschlaff, ZS. f. Phys. **75**, 315, 1932; siehe auch B. Rosen, l. c. S. 127.

Infolge der Nichtübereinstimmung der Grenzen der gewöhnlichen und der induzierten Prädissoziation ($v' = 21$ und $v' = 7$) kann der Zustand, welcher die induzierte Prädissoziation bedingt, nicht der Zustand $^3\Pi_u$ sein. Dies folgt auch aus der Tatsache, daß der Übergang $^3\Sigma_u^- \to {}^3\Pi_u$ kein verbotener Übergang ist. Welcher Zustand des Te_2-Moleküls kann also für die induzierte Prädissoziation verantwortlich sein? Nach Christy und Naude[1]) entstehen aus den normalen Zuständen der Te-Atome die folgenden Zustände des Te_2-Moleküls:

$$\begin{array}{cccccc} {}^1\Delta_g & {}^1\Pi_g & {}^1\Pi_u & {}^1\Sigma_g^+ & {}^1\Sigma_g^+ & {}^1\Sigma_u^- \\ {}^3\Delta_u & {}^3\Pi_u & {}^3\Pi_g & {}^3\Sigma_u^+ & {}^3\Sigma_u^+ & {}^3\Sigma_g^- \\ {}^5\Delta_g & {}^5\Pi_g & {}^5\Pi_u & {}^5\Sigma_g^+ & {}^5\Sigma_g^+ & {}^5\Sigma_u^- \end{array}$$

von welchen der Zustand $^3\Sigma_g^-$ gemäß der obenerwähnten Voraussetzung über die Identität der Elektronenstrukturen der Moleküle Te_2, O_2 und S_2 der normale Zustand Te_2 ist. Von den 17 übrigen Termen kombiniert unter Durchbrechung der Auswahlregel $\Delta J = 0$ mit dem Terme des angeregten Moleküls nur ein Term $^3\Pi_g$. Deshalb ist es höchst wahrscheinlich, daß der instabile Zustand des Moleküls Te_2, welcher seine induzierte Prädissoziation bedingt, gerade der Zustand $^3\Pi_g$ ist. Die Kurve der potentiellen Energie, die diesem Zustand entspricht, muß in der Nähe des Minimums der Kurve des angeregten Zustandes $^3\Sigma_u^-$ verlaufen, wie dies aus der Lage des Gebietes der induzierten Prädissoziation von Te_2 folgt (siehe Fig. 1).

Es sei noch betont, daß die Anwesenheit einer derartigen Abstoßungskurve auch von Heil[2]) vorausgesetzt wurde, welcher den Einfluß der Beimengungen auf das Spektrum der Tellurfluoreszenz beobachtet hat. Höchstwahrscheinlich ist die von Heil beobachtete Auslöschung der Fluoreszenz von Te_2, sowie die induzierte Prädissoziation durch ein und denselben Übergang bedingt, d. h. gemäß unserer Annahme durch den Übergang $^3\Sigma_u^- \to {}^3\Pi_g$. Durch den Vergleich der Auslöschung der Fluoreszenz von S_2, Se_2 und Te_2 durch Helium kommt Heil zu dem Schluß, daß die Abstoßungskurve, welche die Auslöschung der Fluoreszenz von Te_2 bedingt, ohne die Kurve des angeregten Zustandes zu schneiden, in einer genügenden Nähe vom Minimum der letzteren verläuft. Wie wir schon oben gesehen haben, folgt dies auch aus unseren Versuchen.

Das oben Gesagte zusammenfassend, können wir alle bis jetzt bekannten Zustände des Te_2-Moleküls durch die Kurven der potentiellen Energie

---

[1]) A. Christy u. S. M. Naude, Phys. Rev. **37**, 903, 1931. — [2]) O. Heil, ZS. f. Phys. **74**, 18, 1932.

darstellen, welche in Fig. 2 gezeigt sind. Bei der Konstruktion dieser Kurven haben wir die oben berechneten Werte der Größen D', D und E benutzt, sowie den Wert des Gleichgewichtzustandes zwischen den Kernen in einem normalen Te_2-Molekül, welche von Przeborski[1]) auf Grund der Analyse der Feinstruktur der Te_2-Banden, $r_0'' = 2{,}87$ Å, gefunden wurde. Diese Größe wurde für das angeregte Molekül Te_2 von uns nach der bekannten Formel von Morse[2]) aus den Daten von Rosen (l. c.) berechnet:

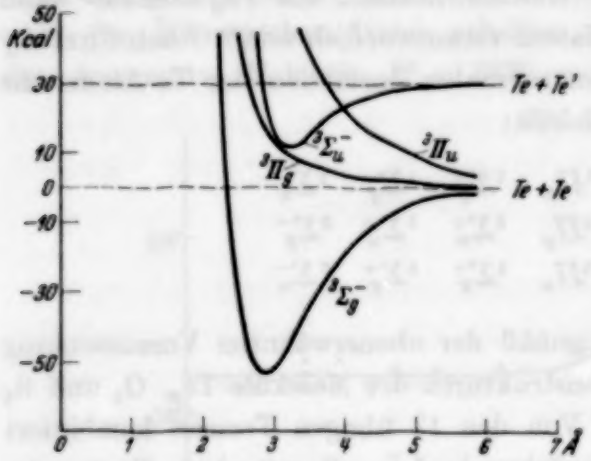


Fig. 2.

$$r_0' = r_0'' \sqrt[3]{\frac{\omega_0''}{\omega_0'}} = 3{,}20 \text{ Å}.$$

Zum Schluß möchten wir noch auf die große Bedeutung hinweisen, welche die Untersuchung der Erscheinung der induzierten Prädissoziation für das Auffinden und die Feststellung der Elektronenniveaus der Moleküle hat, insbesondere derjenigen Niveaus, welche den instabilen Molekülzuständen entsprechen und welche besonders schwer einer experimentellen Untersuchung unterworfen werden können.

Leningrad, Institut für chemische Physik, Laboratorium elementarer Vorgänge, den 10 Oktober 1934.

---

[1]) A. Przeborski, ZS. f. Phys. **63**, 28, 1930. — [2]) Ph. Morse, Phys. Rev. **34**, 57, 1929.

Zur Theorie des Galtonschen Brettes.

Von **Günther Schulz** in Berlin.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. November 1934.)

Die Theorie des Galtonschen Brettes, die als Wahrscheinlichkeiten für den Links- und Rechtslauf der Kugel an einem Nagel $q_0 = q_1 = {}^1/_2$ ansetzt, ist nicht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen, die für große Nagelreihenanzahl zwar auch Annäherung an eine Gaußsche Verteilungskurve zeigen, aber mit einer Streuung, die wesentlich größer als die zu erwartende ist. Die Annahme einer symmetrischen Matrix von Übergangswahrscheinlichkeiten in der Formel für das Summenproblem der zugehörigen *Markoffschen Kette* gibt eine befriedigende statistische Erklärung der beobachteten Erscheinungen.

In der Wahrscheinlichkeitsrechnung benutzt man zur Demonstration der Bernoullischen Verteilung

$$W_n(x) = \binom{n}{x} q_0^{n-x} q_1^x \tag{1}$$

das sogenannte Galtonsche Brett, dessen Aufbau hier als bekannt vorausgesetzt werde[1]). In Gleichung (1) bedeutet $W_n(x)$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei n-maliger Wiederholung einer Alternative mit den Merkmalen 0 oder 1, denen die Grundwahrscheinlichkeiten q_0 bzw. q_1 zukommen, x-mal das Merkmal 1 und $(n - x)$-mal das Merkmal 0 auftritt. $W_n(x)$ kann auch als Wahrscheinlichkeit, in n Ziehungen die Zahl x als *Summe* der Merkmale zu erhalten, gedeutet werden.

Das Galtonsche Brett habe n Nagelreihen und dementsprechend $n+1$ mit den Nummern $0, 1, 2, \ldots, n$ bezeichnete Auffangrillen für die Kugeln. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß eine Kugel nach dem Durchlaufen der n Nagelreihen in die Rille mit der Nummer x gerät, ist $W_n(x)$, was sich leicht zeigen läßt, indem man dem Linkslauf das Merkmal 0 und dem Rechtslauf das Merkmal 1 zuordnet. Läßt man N Kugeln hinunterlaufen, dann ist

$$\mathfrak{E}(N_x) = N W_n(x) \tag{2}$$

der Erwartungswert für die in der Rille mit der Nummer x anzutreffende Kugelanzahl. Bei genügend großen Werten von n zeigt das Brett sehr gut

[1]) Eine ausführliche Beschreibung findet sich bei R. v. Mises, Vorlesungen aus dem Gebiete der angewandten Mathematik, I. Bd.: Wahrscheinlichkeitsrechnung. Leipzig und Wien 1931. S. 144–146. Auf dieses Buch sei auch wegen der hier benutzten wahrscheinlichkeitstheoretischen Begriffe verwiesen.

die Konvergenz der Verteilung gegen die Gaußsche Verteilungskurve, entsprechend dem asymptotischen Ausdruck für großes n:

$$W_n(x) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi s^2}} e^{-\frac{(x-b)^2}{2s^2}}. \tag{3}$$

Hierbei sind

$$b = n q_1, \qquad s^2 = n q_0 q_1 \tag{4}$$

Mittelwert und Streuung der Verteilung. Bei einem gut gearbeiteten und richtig aufgestellten Brett wird stets $q_0 = q_1 = 1/2$ vorausgesetzt. Da durch

$$\binom{N}{N_x} [W_n(x)]^{N_x} \cdot [1 - W_n(x)]^{N - N_x}$$

die Wahrscheinlichkeit dafür gegeben ist, daß von N hinunterrollenden Kugeln N_x in die Rille mit der Nummer x geraten, somit

$$W_n(x) \pm 0{,}674 \sqrt{\frac{W_n(x) \cdot [1 - W_n(x)]}{N}}$$

der Erwartungswert für das Verhältnis $N_x : N$ mit den wahrscheinlichen Grenzen ist, so wird die beobachtete Verteilungskurve um so glatter sein, d. h. um so weniger die zufälligen Abweichungen von der zu erwartenden Kurve zeigen, je größer die Kugelanzahl N ist.

Ein störender Mangel bei den üblichen Ausführungen des Brettes besteht darin, daß die Kugelsäulen in den Rillen wohl gut das Bild einer Gaußschen Verteilung wiedergeben, daß aber die Streuung wesentlich *zu groß* ausfällt, die Kurve also flacher und breiter, als zu erwarten ist, wird. Diese oft beobachtete Erscheinung, die quantitative Versuche mit dem Brett fast immer unmöglich macht, ist kürzlich auf Veranlassung von Herrn W. Seitz im Institut für theoretische Physik an der Technischen Hochschule in Aachen durch Frl. K. Odenhausen genauer experimentell untersucht worden[1]). Es bestätigte sich, daß eine gewisse *Nachwirkung* insofern stattfindet, als die Entscheidung der Kugel an einem Nagel für Links- oder Rechtslauf abhängig ist von dem Lauf durch die vorangehenden Nagelreihen im Gegensatz zu der der üblichen theoretischen Behandlung zugrunde liegenden Annahme. In Wirklichkeit folgt nämlich auf einen Rechtslauf im Durchschnitt häufiger wieder ein Rechtslauf als ein Linkslauf, auf einen Linkslauf häufiger wieder ein Linkslauf als ein Rechtslauf, was eine Verbreiterung der beobachteten Verteilungskurve durchaus plausibel macht.

[1]) K. Odenhausen, ZS. f. math. u. naturw. Unterr. **62**, 449–454, 1931; W. Seitz u. K. Hamacher-Odenhausen, Phys. ZS. **35**, 531–532, 1934; Naturwissensch. **22**, 494, 1934. Auch H. Bitterling erwähnt diese Vergrößerung der Streuung (Math.-naturw. Dissertation Göttingen 1932, S. 10).

Mit einem mit großer Präzision von der Firma E. Leybolds Nachf. (Köln) für das Institut für angewandte Mathematik an der Universität Berlin im Jahre 1929 hergestellten Galtonschen Brett ($n = 60$ Nagelreihen) wurde damals als Mittel von 40 Versuchsreihen mit je $N = 835$ Kugeln eine Verteilung aufgenommen, die in der Figur als Kurve III wiedergegeben ist. Einige offenbar auf kleine Fehler in der Nagelstellung zurückzuführende

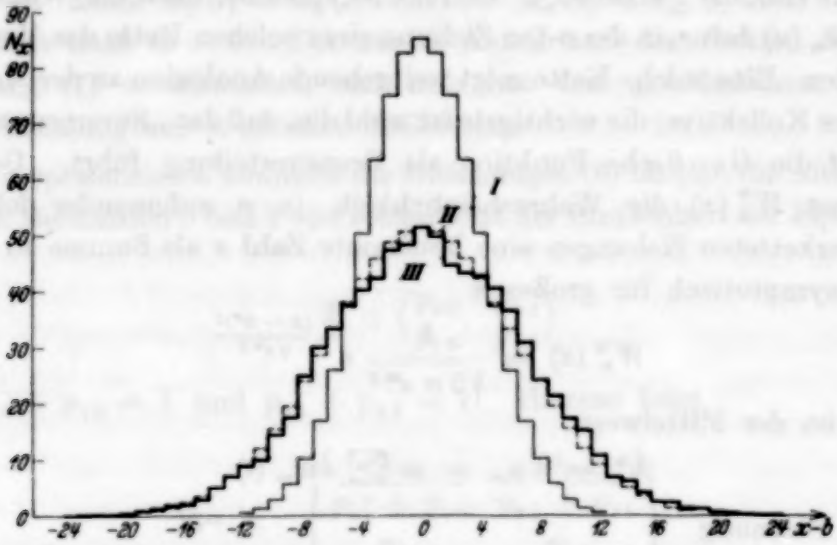


Fig. 1. Erwartungswerte für die Kugelanzahlen am Galtonschen Brett ohne (Kurve I) und mit Verkettung (Kurve II). Beobachtete Werte (Kurve III).

Spitzen der Beobachtungsreihe wurden ausgeglichen. Die aus Gleichung (1) und (2) folgenden Erwartungswerte $\mathfrak{E}(N_x)$ sind in Kurve I zum Vergleich dargestellt. Die schlechte Übereinstimmung zwischen beiden Kurven ist offensichtlich.

Eine *mechanische* Erklärung des Sachverhaltes wird die Vergrößerung der Streuung auf die seitlichen Geschwindigkeitskomponenten der Kugeln zurückführen, infolge derer die Kugeln nicht senkrecht auf die einzelnen Nägel aufprallen. Es läßt sich aber auch eine einfache *statistische* Erklärung geben, die die Theorie der sogenannten *Markoffschen Ketten* benutzt, die von A. Markoff in den Jahren 1906 bis 1913 entwickelt wurde. Den Begriff der *Kette* veranschaulicht man sich an folgendem Urnenschema.

Man habe k mit den Nummern $1, 2, \ldots, k$ bezeichnete Urnen, deren jede in beliebigem Mischungsverhältnis Lose mit je einer der Zahlen $1, 2, \ldots, k$ enthält. Aus der Urne mit der Nummer $\varkappa$ wird immer dann das Los gezogen, falls die vorangehende Ziehung das Merkmal $\varkappa$ ergeben hat. Gegeben ist eine quadratische Matrix $\mathfrak{B}$ von k^2 Elementen $v(\iota; \varkappa)$ als

Wahrscheinlichkeiten dafür, daß aus der mit der Nummer $\varkappa$ bezeichneten Urne ein Los mit dem Merkmal ι gezogen wird[1]), sowie die Wahrscheinlichkeit $w_0(\varkappa)$ dafür, daß die Folge der Ziehungen mit der Urne $\varkappa$ eingeleitet wird. Die so erhaltene Merkmalfolge heißt eine *Markoffsche Kette*, die $v(\iota;\varkappa)$ heißen *Übergangswahrscheinlichkeiten*; sie bilden eine *stochastische* Matrix, d. h. eine Matrix, deren Elemente nicht negativ sind und in jeder Spalte die Summe 1 ergeben[2]). Gefragt ist zunächst nach der Wahrscheinlichkeit $w_n(\varkappa)$ dafür, in der n-ten Ziehung einer solchen Kette das Merkmal $\varkappa$ zu erhalten. Eine solche Kette zeigt weitgehende Analogien zu der Merkmalfolge eines Kollektivs; die wichtigste ist wohl die, daß das „Summenproblem" auch auf die Gaußsche Funktion als Grenzverteilung führt. Genauer: Bezeichnet $W_n^*(x)$ die Wahrscheinlichkeit, in n aufeinander folgenden derart verketteten Ziehungen eine bestimmte Zahl x als Summe zu ziehen, so gilt asymptotisch für großes n

$$W_n^*(x) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi s^{*2}}}\, e^{-\frac{(x-b^*)^2}{2s^{*2}}}. \tag{5}$$

Hierbei ist der Mittelwert

$$b^* = n a_\infty = n \sum_\iota \iota\, w_\infty(\iota) \tag{6}$$

und die Streuung

$$s^{*2} = n\left[\sum_\iota (\iota - a_\infty)^2 w_\infty(\iota) + 2\sum_\iota \sum_\varkappa (\iota - a_\infty)(\varkappa - a_\infty)\, g(\iota;\varkappa)\, w_\infty(\varkappa)\right]. \tag{7}$$

$$a_\infty = \sum_\iota \iota\, w_\infty(\iota) \quad \text{und} \quad r_\infty^2 = \sum_\iota (\iota - a_\infty)^2 w_\infty(\iota)$$

sind Mittelwert und Streuung der von $w_0(\iota)$ unabhängigen Grenzverteilung $w_\infty(\iota) = \lim\limits_{n\to\infty} w_n(\iota)$, die aus dem homogenen linearen Gleichungssystem mit verschwindender Determinante

$$\sum_\varkappa v(\iota;\varkappa)\, w_\infty(\varkappa) = w_\infty(\iota) \tag{8}$$

zu berechnen ist. $g(\iota;\varkappa)$ ist ein Element der Matrix

$$\mathfrak{G} = (\mathfrak{B} - \mathfrak{B}^\infty) + (\mathfrak{B} - \mathfrak{B}^\infty)^2 + (\mathfrak{B} - \mathfrak{B}^\infty)^3 + \cdots, \tag{9}$$

die durch eine konvergente geometrische Reihe von Matrizen dargestellt ist. Dabei wurde gesetzt $\mathfrak{B}^\infty = \lim\limits_{n\to\infty} \mathfrak{B}^n$. Sämtliche Spalten der Matrix $\mathfrak{B}^\infty$ sind einander gleich und enthalten $w_\infty(1)$, $w_\infty(2)$, ..., $w_\infty(k)$ als Elemente. Die $g(\iota;\varkappa)$ können auch aus den linearen Gleichungssystemen

$$(\mathfrak{E} - \mathfrak{B} + \mathfrak{B}^\infty)\,\mathfrak{G} = \mathfrak{B} - \mathfrak{B}^\infty \tag{10}$$

[1]) $v(\iota;\varkappa)$ bedeutet also auch die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des Merkmals ι unter der Voraussetzung, daß das in der Kette vorhergehende Merkmal $\varkappa$ war. — [2]) Vgl. R. v. Mises, a. a. O., S. 532ff.

eindeutig berechnet werden. $\mathfrak{E}$ ist die k-reihige Einheitsmatrix. Die angeführten Beziehungen sind sicher dann gültig, wenn die Matrix $\mathfrak{B}$ und alle ihre Potenzen *unzerlegbar*[1]) sind. Das ist z. B. der Fall, wenn alle Elemente von $\mathfrak{B}$, also alle Übergangswahrscheinlichkeiten $v(\iota;\varkappa)$, von Null verschieden sind.

Ist keine Verkettung vorhanden, so sind die $v(\iota;\varkappa)$ von $\varkappa$ unabhängig; ferner ist dann $w_1(\iota) = w_2(\iota) = \ldots = w_n(\iota) = w_\infty(\iota)$ und $\mathfrak{B} = \mathfrak{B}^\infty$ und damit auch $\mathfrak{G} = 0$. Der zweite Anteil auf der rechten Seite von Gleichung (7) verschwindet, und man hat den gewöhnlichen Fall der Summenbildung aus n gleichen Kollektivs.

Wir spezialisieren nunmehr die Gleichungen (6) bis (10) für Alternativen mit den Merkmalen 0 und 1 und setzen jetzt der Einfachheit der Bezeichnung halber

$$\mathfrak{B} \equiv \begin{pmatrix} p_{00} & p_{01} \\ p_{10} & p_{11} \end{pmatrix} \tag{11}$$

mit $p_{00} + p_{10} = 1$ und $p_{01} + p_{11} = 1$. Hieraus folgt

$$\mathfrak{B}^\infty \equiv \begin{pmatrix} \dfrac{p_{01}}{p_{01}+p_{10}} & \dfrac{p_{01}}{p_{01}+p_{10}} \\ \dfrac{p_{10}}{p_{01}+p_{10}} & \dfrac{p_{10}}{p_{01}+p_{10}} \end{pmatrix} \tag{12}$$

Die (früher mit w_∞ bezeichneten) Wahrscheinlichkeiten der Grenzverteilung sind also

$$q_0^{(\infty)} = \frac{p_{01}}{p_{01}+p_{10}}, \quad q_1^{(\infty)} = \frac{p_{10}}{p_{01}+p_{10}}. \tag{13}$$

Die Matrix $\mathfrak{G}$ läßt sich ebenfalls leicht explizit angeben; man erhält mit ihr aus den Gleichungen (6) und (7)

$$b^* = n\, q_1^{(\infty)}, \quad s^{*2} = n\, q_0^{(\infty)}\, q_1^{(\infty)} \cdot \frac{1+\Delta}{1-\Delta} \tag{14}$$

mit

$$\Delta = p_{00}\, p_{11} - p_{01}\, p_{10}. \tag{15}$$

Die Gleichungen zeigen eine bemerkenswerte Analogie zu den Gleichungen (4). An Stelle von q_0 und q_1 sind jetzt die Wahrscheinlichkeiten $q_0^{(\infty)}$ und $q_1^{(\infty)}$ der Grenzverteilung getreten. Die Streuung s^{*2} hat überdies noch den Faktor $\gamma = \dfrac{1+\Delta}{1-\Delta}$, der die Determinante Δ der Matrix $\mathfrak{B}$ enthält. γ kann

[1]) Vgl. R. v. Mises, a. a. O., S. 536.

als Maß für die Verkettung angesehen werden. Ist keine Verkettung vorhanden, dann sind die Spalten von $\mathfrak{B}$ einander gleich, es ist $\Delta = 0$ und mithin $\gamma = 1$.

Die angeführten Formeln lassen sich nun sofort auf das Galtonsche Brett anwenden. Es werde angenommen, daß die Wahrscheinlichkeit eines Links- oder Rechtslaufes der Kugel (Merkmal 0 oder 1) davon abhängt, ob ein Links- oder Rechtslauf vorhergegangen ist. Wir nehmen daher statt der früheren Wahrscheinlichkeiten q_0 und q_1 eine Matrix $\mathfrak{B}$ wie in Gleichung (11) an. Dort bedeute also jetzt p_{01} die Wahrscheinlichkeit für einen Linkslauf der Kugel unter der Voraussetzung, daß sie sich an einem Nagel der darüberliegenden Reihe für Rechtslauf entschieden hatte; entsprechend sind die Bedeutungen von p_{00}, p_{10}, p_{11}. Bei einem gut gearbeiteten Galtonschen Brett, das keine Unsymmetrie zwischen links und rechts aufweist, können wir ferner die Symmetrie der Matrix $\mathfrak{B}$ voraussetzen, daß also $p_{01} = p_{10}$ gilt. Daraus folgt, daß auch $p_{00} = p_{11}$ ist, und daß $q_0^{(\infty)} = q_1^{(\infty)} = {}^1/_2$ ist. Nehmen wir $p_{00} = p_{11} > {}^1/_2$ an, so folgt $\Delta > 0$ und $\gamma = p_{00}/p_{01} > 1$, die Streuung wird also vergrößert gegenüber dem Fall ohne Verkettung; für $p_{00} = p_{11} < {}^1/_2$ erhalten wir Verkleinerung der Streuung. Das steht nun in bester Übereinstimmung mit den Beobachtungen, die einerseits eine größere Streuung als $n \cdot {}^1/_2 \cdot {}^1/_2 = n/4$ ergeben, andererseits zeigen, daß auf einen Linkslauf häufiger wieder ein Linkslauf als ein Rechtslauf usw. folgt, was die Annahme von $p_{00} = p_{11} > {}^1/_2$ nahelegt[1]).

---

[1]) Die geschilderte Theorie des Galtonschen Brettes wurde vom Verf. im März 1932 brieflich Frl. K. Odenhausen nach Erscheinen ihrer in der ZS. f. math. u. naturw. Unterr. veröffentlichten Arbeit mitgeteilt. Die Veröffentlichung unterblieb bisher, da die Bestätigung immer noch experimentelle Schwierigkeiten machte, die erst jetzt behoben wurden. — In der Dissertation von H. Bitterling wird ohne Bezugnahme auf die Markoffschen Untersuchungen auf eine (offenbar nicht erschienene) Arbeit von Mahler, Patzer und Bitterling hingewiesen, die die Beobachtungen am Galtonschen Brett zum Gegenstand einer eingehenden theoretischen Untersuchung gemacht haben soll. Demgegenüber sei darauf hingewiesen, daß die nötigen mathematischen Entwicklungen schon in den Arbeiten von Markoff bereitstehen. Die Theorie der Übergangswahrscheinlichkeiten ist in neuerer Zeit von Hostinský, v. Mises, Fréchet u.a. ausgebaut worden. Die hier gegebene Darstellung schließt sich an zwei Vorträge des Verfassers über das Summenproblem für Markoffsche Ketten an [ZS. f. angew. Math. u. Mech. **11**, 444, 1931; Jahresber. d. D. Math.-Ver. **41**, 90—91 (kursiv), 1932; Verh. d. Intern. Math. Kongr. Zürich 1932, Bd. II, S. 230—231]. Die Formel (5) mit (14) für die Alternativkette steht bei A. Markoff, Démonstration du second théorème-limite du calcul des probabilités par la méthode des moments, S. 55. St.-Pétersbourg 1913. Eine bei H. Bitterling, a. a. O., S. 12 ohne nähere Angaben mitgeteilte Limesformel ist nicht korrekt; der Faktor 2ϑ muß dort beide Male im Nenner stehen.

In der Abbildung wurden als Kurve II die erwartungsmäßigen Häufigkeiten $\mathfrak{E}^*(N_x) = N W_n^*(x)$ eingezeichnet, die sich aus (5) und (14) bei Annahme eines Verkettungsfaktors $\gamma = 2{,}8$ ergeben. Dem entspricht die Matrix

$$\mathfrak{P} \approx \begin{pmatrix} 0{,}74 & 0{,}26 \\ 0{,}26 & 0{,}74 \end{pmatrix}$$

Sämtliche Wahrscheinlichkeiten weichen also erheblich von $^1/_2$ ab. Bei dieser Annahme zeigt die Kurve II mit der experimentell bestimmten Kurve III die beste Übereinstimmung. Die Ordinaten der Kurve II (und ebenso die der Kurve I) wurden nach der asymptotischen Formel berechnet, da die Anzahl $n = 60$ der Nagelreihen hinreichend groß ist. Die so getroffene Wahl der Übergangswahrscheinlichkeiten wurde in folgender Weise experimentell geprüft.

Man ließ eine einzelne Kugel das Brett hinunterlaufen und registrierte die 60 Entscheidungen für links (0) oder rechts (1). Sodann wurde festgestellt, wie häufig in dieser Folge von 60 Nullen und Einsen unter den 59 Paaren benachbarter Merkmale die Kombinationen $0 \to 0$ oder $1 \to 1$ (Beibehaltung der Laufrichtung der Kugel) und wie häufig die Kombinationen $0 \to 1$ oder $1 \to 0$ (Änderung der Laufrichtung) auftraten. Die so bestimmten relativen Häufigkeiten wurden mit den angenommenen Wahrscheinlichkeiten 0,74 und 0,26 verglichen. Aus 15 Versuchsreihen (Passieren von $15 \cdot 60 = 900$ Nagelreihen) ergaben sich die relativen Häufigkeiten 0,67 und 0,33, denen $\gamma \approx 2{,}0$ entspricht. Bei der Registrierung fallen sofort die längeren, nur aus Nullen oder nur aus Einsen bestehenden Folgen (Iterationen) auf. Weiter ausgedehnte Versuche lassen eine noch wesentlich bessere Übereinstimmung erwarten.

Zur Aufzeichnung des Laufes der Kugel wurde die das Brett bedeckende Spiegelglasscheibe abgenommen und über verdampfendes Wasser gehalten, so daß sie mit feinen Wassertröpfchen beschlug. Dann wurde sie wieder über die Nagelreihen geschoben und das Brett umgekehrt, so daß die Kugel nicht mehr auf dem Holz, sondern auf der Glasplatte rollte und dort ihre Bahn aufzeichnete. Das Brett hatte dabei dieselbe Neigung wie bei den Versuchen, die zur Aufnahme der Kurve III führten, nämlich ungefähr 1 : 2. Berußen des Brettes oder der Glasplatte erwies sich als mühsam und unsauber, eine kinematographische Registrierung als zu kostspielig.

Von W. Seitz wurde kürzlich a. a. O. eine sehr sinnreiche Abänderung des Galtonschen Brettes angegeben, die die Nachwirkung völlig unterdrückt und die aus der gewöhnlichen Theorie folgende Streuung $s^2 = n q_0 q_1 = n/4$ ergibt.

Die Theorie der Übergangswahrscheinlichkeiten und der Markoffschen Ketten gewinnt neuerdings auch in der physikalischen Statistik größere Bedeutung, um so mehr, als sich die Entwicklung aller nötigen Formeln ohne allzu große Schwierigkeiten — im wesentlichen mit den Hilfsmitteln der linearen Algebra und der Theorie der linearen Integralgleichungen — durchführen läßt. Sie kann vielfach dann Anwendung finden, wenn die einzelnen Elemente der untersuchten Massenerscheinung nicht als „unabhängige Ereignisse" angesehen werden dürfen, sondern eine gewisse Beeinflussung durch Nachwirkung zeigen. Das Galtonsche Brett kann also auch zur Demonstration eines der wichtigsten Sätze dieses Fragenkreises, des Satzes über die Konvergenz der Summenverteilung gegen die Gaußsche Funktion, dienen.

Berlin, Institut für angewandte Mathematik an der Universität.

Zur Analyse der Absorptionskurve der Ultrastrahlung[1]).

Von **B. Gross** in Rio de Janeiro.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 3. September 1934.)

Es wird versucht, die Restionisation durch Differentiation der Absorptionskurve zu eliminieren. Für den Fall der e-Funktion werden einfache Beziehungen angegeben. Das Verfahren wird auf die Regener-Kramersche Kurve angewendet.

Einleitung. Eine wesentliche Schwierigkeit, die bei jeder Bestimmung des Verlaufs der Ultrastrahlungsintensität hinter großen Absorberschichten auftritt, ist die Ermittlung des Restwertes der Ionisationskammer. Die direkte Messung erfordert bei dem außerordentlichen Durchdringungsvermögen der Strahlung so große Absorberdicken, daß sie fast stets ausgeschlossen ist. Man ist daher auf indirekte Bestimmungsmethoden angewiesen, welche die Restionisation auf Grund einer Analyse der Absorptionskurve geben. Die Exaktheit solcher Bestimmungen steht natürlich hinter der der direkten Messungen zurück. Es ist dann auch vielfach versucht worden, die Diskrepanzen, die zwischen den Kurven von Millikan[2]), Regener[3]), Benade[4]) und Clay[5]) bestehen, durch geeignete Annahmen über den Wert der Restionisation zu beseitigen. So nimmt Clay[5]) an, daß die von Regener-Kramer[3]) als Restionisation angesehene Komponente in Wahrheit auch noch der Ultrastrahlung zuzuschreiben ist. Auch Eckart[6]) gelangt bei seiner Analyse zu einem wesentlich geringeren als dem von Regener-Kramer[3]) angegebenen Wert.

Es erscheint daher von Wert, die Analyse getrennt von der Bestimmung der Restionisation durchführen zu können. Hierbei ergibt sich auch ein Ausdruck für die Restionisation.

1. Analyse auf Grund der differenzierten Absorptionskurve. Der übliche Weg ist der, daß die Restionisation R zusammen mit dem Absorptionskoeffizienten μ und der Anfangsintensität J_0 der härtesten Komponente bestimmt wird. In der Annahme, daß in sehr großen Tiefen nur noch diese eine Komponente vorherrscht, werden μ, J_0 und R so gewählt, daß die gemessenen Werte durch die Elementarfunktion[7]), nach der die Analyse

[1]) Vorläufige Mitteilung hierüber Ann. Acad. Brasileira de Sciencias **6**, 1, 1934. — [2]) R. A. Millikan u. G. H. Cameron, Phys. Rev. **37**, 240, 1931; I. Bowen, R. A. Millikan u. V. H. Neher, ebenda **44**, 246, 1933. — [3]) E. Regener, ZS. f. Phys. **74**, 433, 1932; W. Kramer, ebenda **85**, 411, 1933. — [4]) J. M. Benade, Phys. Rev. **42**, 290, 1932. — [5]) J. Clay, Physica **1**, 363, 1934. — [6]) C. Eckart, Phys. Rev. **45**, 851, 1934. — [7]) E. Lenz, ZS. f. Phys. **83**, 194, 1933.

vorgenommen wird, möglichst gut dargestellt werden. R erscheint so als ein weiterer Parameter der Analyse, neben μ und f_0.

Ist jedoch die Absorptionskurve genau genug bekannt, um eine Differentiation mit Sicherheit zu erlauben, so läßt sich das tiefenunabhängige Glied R hierdurch eliminieren und die Analyse völlig eindeutig vornehmen. Wenn $U(x)$ der von der Ultrastrahlung herrührende Anteil der Ionisation ist, so stellt sich ja die gemessene Gesamtintensität $I(x)$ dar als

$$I(x) = U(x) + R. \tag{1}$$

Anstatt nun $I(x)$ mittels der Elementarfunktionen $f(x)$ zu analysieren, bildet man

$$\frac{\mathrm{d}\,I(x)}{\mathrm{d}\,x} = \frac{\mathrm{d}\,U(x)}{\mathrm{d}\,x} \tag{2}$$

und analysiert dies mittels der abgeleiteten Funktionen $\mathrm{d}f(x)/\mathrm{d}x$. Falls die so für die Funktion f gewonnene Bestimmung gut ist, so muß sich der Ausdruck $I(x) - f(x) = \text{const} = R$ ergeben. Dies stellt eine gute Kontrolle der Analyse dar.

Für den Fall der Exponentialfunktion lassen sich leicht einfache Ausdrücke angeben. Mit

$$U(x) = f_0 e^{-\mu x} \tag{3}$$

folgen für μ, f_0 und R

$$\mu = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\,x} \ln \frac{\mathrm{d}\,I(x)}{\mathrm{d}\,x}, \tag{4a}$$

$$f_0 = -\frac{e^{+\mu x}}{\mu} \frac{\mathrm{d}\,I(x)}{\mathrm{d}\,x} \tag{4b}$$

$$R = I(x) + \frac{1}{\mu} \frac{\mathrm{d}\,I(x)}{\mathrm{d}\,x} = I(x)\left[1 + \frac{1}{\mu} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\,x} \ln I(x)\right]. \tag{4c}$$

Im Fall der allseitigen Exponentialfunktion

$$U(x) = f_0 (e^{-\mu x} + \mu x Ei(-\mu x)) \tag{5}$$

[dabei $Ei(-\mu x)$ das Exponentialintegral] erhält man für R die Beziehung:

$$R = I(x) - x \frac{\mathrm{d}\,I(x)}{\mathrm{d}\,x}\left[1 + \frac{1}{\mu} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\,x} \ln \frac{\mathrm{d}\,I(x)}{\mathrm{d}\,x}\right], \tag{6a}$$

während man μ und f_0 aus der Gleichung

$$\frac{\mathrm{d}\,I(x)}{\mathrm{d}\,x} = \mu f_0 Ei(-\mu x) \tag{6b}$$

bestimmen wird.

Die Anwendbarkeit des vorgeschlagenen Verfahrens hängt von der Genauigkeit der Messung der Absorptionskurve ab. Man ist mit Hilfe

der modernen Hochdruckkammern bei Absorptionsmessungen im Wasser durchaus in der Lage, den Intensitätsverlauf mit der nötigen Sicherheit zu bestimmen, so daß die Differentiation der Kurve unbedenklich erscheint.

Eine Voraussetzung in den Ausdrücken für R ist, daß die Strahlung nicht Komponenten enthält, deren Intensität in dem betrachteten Bereich konstant bleibt. Sonst geben die Gleichungen (4c) und (6a) Restionisation plus Intensität dieser Komponenten.

Tabelle 1.

x (m)	$I_{\text{gem.}}$ (V/h)	$I_{\text{interpol.}}$ (V/h)	R (V/h)
80		1,934	
85		1,837	0,847
85,4	1,770		
90		1,747	
95		1,665	0,845
100		1,592	
105		1,524	0,842
110		1,463	
115	1,407	1,408	0,836
120		1,355	
125		1,308	0,821
130		1,263	
135		1,224	0,832
140		1,189	
145		1,159	0,857
150		1,132	
155		1,108	0,854
160		1,084	
163,3	1,0719		
165		1,063	0,838
170		1,042	
175		1,023	0,838
180		1,007	
183,3	0,9978		
185		0,992	0,838
190		0,978	
195		0,967	0,851
200		0,956	
205		0,946	0,845
210		0,937	
215		0,928	0,838
220		0,920	
225		0,913	0,842
230		0,907	
235		0,900	0,831
240		0,894	
240,6	0,8916		
245		0,889	0,842
250		0,885	
			$R = 0{,}841$

2. Anwendung auf die Regener-Kramer-Kurve. Wie schon Regener (l. c.) gezeigt hat, lassen sich seine Werte im Tiefenintervall von 80 bis 250 m gut als Exponentialfunktion darstellen. Die Bestimmung der Restionisation nach unserem Verfahren wird sich daher sehr einfach gestalten. Tabelle 1, Spalte 2 gibt die benutzten Werte nach Kramer (l. c.); Spalte 3 die durch diese Werte gelegte interpolierte Kurve. Fig. 1 zeigt, daß die Differentiation Werte liefert, die im logarithmischen Maßstab eine Gerade darstellen. Als Steigung der Geraden erhält man sofort $\mu = 1{,}889 \cdot 10^{-2}/\text{m}$ Wasser. Tabelle 1, Spalte 4 gibt die hiermit nach Gleichung (4c) berechneten Werte R. Die Streuung dieser Werte ist gering, die maximale Schwankung beträgt 4,3%. Als Mittelwert folgt $\overline{R} = 0{,}841$ Volt/Std., während Kramer 0,8445 Volt/Std. angibt. Diese Übereinstimmung scheint den so erhaltenen Wert sehr zu bekräftigen. Wesentlich geringer würde er sich nur ergeben unter der Annahme, daß die gemessenen Werte noch Strahlungsanteile enthalten, die durch 150 m Wasser keine nennenswerte Absorption erleiden.

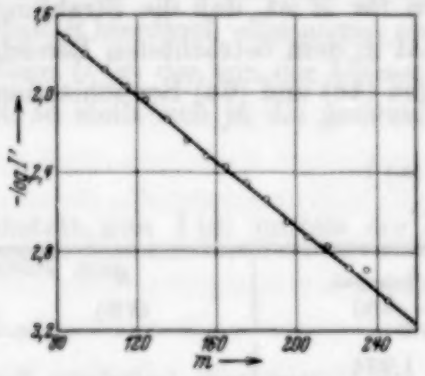


Fig. 1. Die differenzierte Absorptionskurve.

Rio de Janeiro, Instituto Nacional de Technologia do Ministerio do Trabalho.

Beobachtung von Bewegungserscheinungen, die durch elektrische Felder in dielektrischen Flüssigkeiten verursacht werden.

Von **Rudolf Hofmann** in München.

Mit 24 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Oktober 1934.)

Die Erscheinung, daß dielektrische Flüssigkeiten durch elektrische Felder bewegt werden, wird mit Hilfe der Schlierenmethode untersucht. Die Geschwindigkeit der bei Anlegen der Spannung beobachteten Welle wird bestimmt und ein Einfluß auf die Leitfähigkeit festgestellt. Es wird der Nachweis erbracht, daß die elektrisch bewegte Flüssigkeit freie Ladung mit sich führt und daß somit die Strömungsrichtung für den Feldaufbau mitbestimmend ist. Als Erklärung für die mechanische Bewegung wird der Dipolcharakter der Flüssigkeit angenommen.

A. Einleitung.

a) Zweck vorliegender Arbeit sollte die Untersuchung einer Erscheinung sein, die dann beobachtet wird, wenn ein flüssiges Dielektrikum starken elektrischen Gleich- oder Wechselfeldern ausgesetzt wird. Überschreitet die Feldstärke einen Betrag, der durch Art der Flüssigkeit und Versuchsanordnung gegeben ist, so beobachtet man eine Bewegung der Oberfläche, die sich bis zum heftigen Wallen der ganzen Flüssigkeit steigern kann.

Auch in Elektrolyten treten solche Erscheinungen auf, wie z. B. aus der Arbeit von Coster und Schnurmann[1]) zu ersehen ist. Bemerkenswert ist auch eine Filmaufnahme in einem Kupfersulfatbad, die in einer Abhandlung über die Schlierenphotographie von Paul Schrott[2]) gezeigt wird.

Es sollte nun versucht werden, Ursprung und weiteren Verlauf dieser Erscheinung in dielektrischen Flüssigkeiten festzustellen und etwaige Abhängigkeiten derselben von verschiedenen Parametern zu finden.

b) Diese Art von Erscheinungen wurde nicht erst in unserem Zeitalter der Hoch- und Höchstspannungen beobachtet, sondern schon 1839 hat M. Faraday[3]) derartige Versuche in Terpentinöl ausgeführt, ohne aber näher auf den Ursprung der Bewegung selbst einzugehen. Ein weiterer kurzer Hinweis auf diese Erscheinungen ist bei O. Lehmann[4]) in seiner Untersuchung über „Einwirkung elektrischer Kräfte auf Flüssig-

[1]) Alfred Coster u. Robert Schnurmann, ZS. f. Phys. **46**, 354, 1928. — [2]) Paul Schrott, Kinotechnik **12**, 40, 1930. — [3]) M. Faraday, Exp. res electr. and magnetism. 1839, S. 196. — [4]) O. Lehmann, Molekularphys. **54**, Nr. 3, 1888.

keiten" zu finden. Er verwendete die Schlierenmethode von Toepler[1]) in Verbindung mit einem Mikroskop zur Sichtbarmachung der auftretenden Strömungen, konnte aber reproduzierbare Verhältnisse nicht bekommen, da keine eindeutig definierte Bewegungsrichtung festzustellen war. Sehr eingehend hat sich 1895 E. Warburg[2]) mit der „Elektrischen Leitung und Convection in schwachleitenden Flüssigkeiten" befaßt. Er verwendete ebenfalls die Schlierenmethode neben anderen Vorrichtungen und konnte Strömungen von Anode zur Kathode oder auch umgekehrt feststellen. Es wurde sogar Bewegung von beiden Elektroden gleichzeitig beobachtet. Verfasser stellte auch theoretische Überlegungen für die Bewegung des Dielektrikums auf und kommt zu dem Ergebnis, daß die Flüssigkeit von Stellen höherer Leitfähigkeit nach solcher niederer Leitfähigkeit getrieben wird. Warburg beschreibt aber auch Versuche, bei denen von einer Heterogenität innerhalb der Flüssigkeit, wie er selbst zugibt, nicht gesprochen werden kann und trotzdem eine von den Elektroden fortgerichtete Bewegung festgestellt wurde. Eine zusammenfassende Arbeit über die verschiedenen Möglichkeiten und Ursachen der Bewegung eines Dielektrikums unter hohen Feldern wurde von A. Gemant[3]) 1929 gegeben. Die Arbeit ist in folgende vier Abschnitte eingeteilt: Dielektrische Verschiebung, Verschiebung von Doppelschichten, Bewegung durch Raumladung und mechanische Kraftwirkung. Gerade die beiden letzten Punkte sind für vorliegende Arbeit sehr interessant und sollen später noch genauer besprochen werden. Gemant hält es für wahrscheinlich, daß auch im homogenen Dielektrikum und in homogenen Feldern Raumladungen auftreten können, so daß auch hier eine Bewegung zustande kommen dürfte.

c) Beobachtungsmethoden. Zur Beobachtung von Bewegungserscheinungen der Oberfläche oder des Innern einer Flüssigkeit gibt es verschiedene Methoden, von denen hier nur die gebräuchlichsten für vorliegende Versuche behandelt werden sollen.

Die Beobachtung des Inneren einer Flüssigkeit durch Beimischung von Staubteilchen oder Bärlappsamen kommt bei elektrischen Versuchen deshalb nicht in Frage, da die Leitfähigkeit durch die Suspensionen stark verändert wird und die Teilchen nur von einer Dauerströmung einwandfrei in gleicher Richtung wie die Strömung selbst mitgenommen werden. Da es sich bei vorliegenden Versuchen nur um kurzzeitiges Anlegen der Spannung oder um mehrmaliges Umpolen handelte, so konnten einwandfreie Ergeb-

[1]) A. Toepler, Ostwalds Klassiker, Nr. 157, 1906. — [2]) E. Warburg, Ann. d. Phys. **54**, 1895. — [3]) A. Gemant, Elektrot. ZS. **34**, 1225, 1929, Nr. 34.

nisse mit dieser Methode nicht gewonnen werden. Auch machte sich der Umstand störend bemerkbar, daß bei Umpolen die Teilchen gerade umgekehrt wie die Flüssigkeit wanderten. Der Grund ist ihre elektrostatische Aufladung, herrührend von dem vorhergehenden Versuch. Der große Vorteil der Suspensionen, die Geschwindigkeit einer Flüssigkeit zu messen, fällt dadurch fort, daß sich die Teilchen infolge des turbulenten Charakters der Strömung nicht in einer Beobachtungsebene bewegen und es somit unmöglich wird, dieselben über einen längeren Weg zu verfolgen.

Beobachtung der Oberfläche einer Flüssigkeit im schräg auffallenden Licht ist nur bei relativ starker Bewegung derselben möglich. Soll aber, wie in dieser Arbeit, auch noch die geringste Oberflächenbewegung festgestellt werden können, so muß diese Methode in einer Form abgeändert werden, die später ausführlicher beschrieben wird.

B. Versuchsanordnung.

a) Die Schlierenapparatur. Da sich, wie schon gesagt, Suspensionen als unzureichend erweisen, Vorgänge, die durch elektrische Felder verursacht werden, sichtbar zu machen, so wurde zu einer optischen Methode gegriffen, die 1864 zum ersten Male von Toepler[1]) angegeben wurde und unter dem Namen „Schlierenmethode" bekannt ist.

Fig. 1 zeigt die Anordnung, wie sie bei vorliegenden Versuchen zur Beobachtung des Inneren der Flüssigkeit verwendet wurde. Auf einer

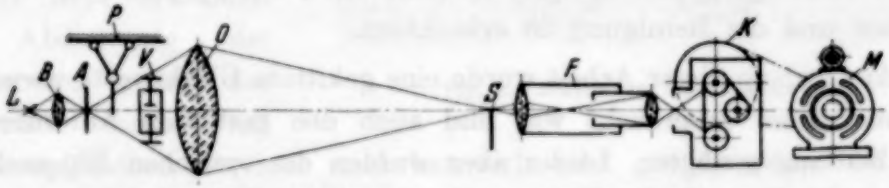


Fig. 1. Schlierenapparatur mit photographischer Registrierung.

4 m langen „optischen Bank" befindet sich an einem Ende die Lichtquelle (L), die mit Hilfe der Linse (B) den rechteckigen, verstellbaren Spalt (A) ausleuchtet. Mit dem Schlierenobjektiv (O) (Durchmesser = 80 mm, f = 650 mm) wird der Spalt (A) auf der Schneide (S) scharf abgebildet. Dicht dahinter befindet sich das Beobachtungsfernrohr (F), das auf den zu untersuchenden Gegenstand, Glasgefäß (V), eingestellt wird. Die Verwendung der ganzen Anlage geht folgendermaßen vor sich: Die Schneide (S) wird so lange verschoben, bis das Bild von (A) scharf erscheint. Dann wird (S) so eingestellt, daß ihre Kante genau parallel zu einer des Spaltes (A)

[1]) A. Toepler, Ostwalds Klassiker Nr. 157, 1906.

steht, und senkrecht zur optischen Achse so lange verschoben, bis kein Licht mehr in das Fernrohr (*F*) gelangen kann. Die Grenze, an der gerade noch etwas Licht nach (*F*) kommt, heißt die sogenannte „empfindliche Einstellung" und wird für alle Versuche beibehalten. Ein Beobachter bei (*F*) wird dann den Schattenriß des Gefäßes (*V*) auf weißem oder grauem Grunde sehen, je nachdem (*S*) mehr oder weniger Licht vorbeiläßt.

Tritt jetzt im Gefäß (*V*) ein kleiner Dichteunterschied auf, so wird ein Lichtstrahl, der durch diese Schliere hindurchgeht, je nach Vorzeichen und Größe des Brechungsindex derselben gegenüber dem umgebenden Medium so abgelenkt, daß er entweder an der Schneide (*S*) vorbei in das Fernrohr gelangt oder durch (*S*) zurückgehalten, nicht in das Auge des Beobachters kommt. Man sieht somit einmal einen hellen, das andere Mal einen schwarzen Fleck auf grauem oder weißem Grund, je nach Stellung der Schneide. Die Empfindlichkeit ist somit um so größer, je dunkler das Gesichtsfeld wird, eine Erscheinung, die das Photographieren sehr erschwert.

b) Versuchsgefäß. Glasgefäße, die in den Strahlengang der Schlierenapparatur gebracht werden, müssen folgende Eigenschaften aufweisen:

1. Die Glasplatten müssen absolut schlierenfrei und ohne große Spannungen sein, um ein gleichmäßig beleuchtetes Gesichtsfeld zu bekommen.

2. Die beiden Glasplatten müssen untereinander möglichst parallel sein, um Verzerrungen bei der Abbildung zu vermeiden.

3. Befestigung der Glasplatten ohne Kitt, um Spannungen zu unterdrücken und die Reinigung zu erleichtern.

Am Anfang dieser Arbeit wurde eine gekittete Glasküvette verwendet, die aus vielen ausgesucht war und auch den gestellten Anforderungen eine Zeitlang genügte. Leider aber wurden die optischen Eigenschaften immer schlechter, da der Kitt von den jeweiligen Flüssigkeiten angegriffen wurde und die Glasplatten dadurch Spannungen und Risse bekamen. Erst ein U-förmig ausgeschnittener Glasblock[1]) (siehe Fig. 2), auf dem zwei Glasplatten mit Spezialkitt befestigt waren, hielt längere Zeit stand. Da aber die Reinigung und der Kitt sich schlecht vertrugen, wurden die beiden Glasplatten aufgesprengt[2]), d. h. Glasblock und Glasplatten werden optisch poliert und ohne jedes Bindemittel aneinandergedrückt. Um ein eventuelles Abfallen der Platten zu verhindern, wurde ein Rahmen mit Druckschrauben um das Gefäß gelegt; die Abmessungen des Gefäßes waren: 60 × 50 × 80 mm. Diese Anordnung hat sich auch sehr gut in

[1]) Hersteller: Bernhard Halle Nachf., Berlin. — [2]) Hersteller: Steinheil & Söhne, München.

einer Doppelbrechungsapparatur[1]) bewährt, in der ja viel höhere Ansprüche an Spannungsfreiheit gestellt werden als in einer Schlierenapparatur.

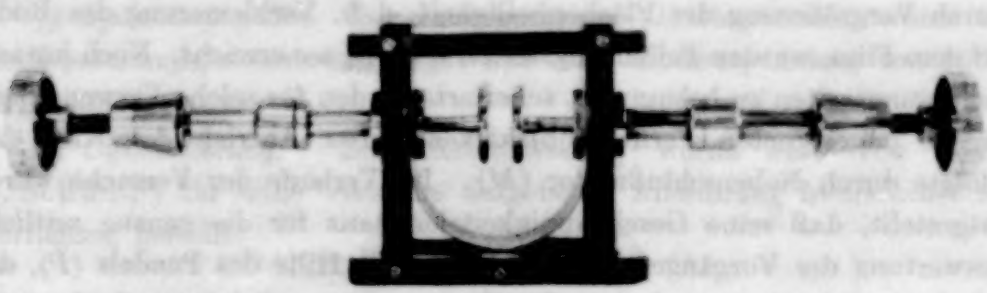


Fig. 2. Versuchsgefäß.

c) Elektroden. Als Elektrodenmaterial gelangte Elektrolytkupfer, Nickel, Zink und V 2 A-Stahl zur Verwendung. Die Abmessungen der kreisförmigen, ebenen Elektroden waren folgende: Durchmesser = 30 mm, Wandstärke d = 4 mm. Da der Abstand der Elektroden unbedingt variabel sein mußte, so wurden zwei Mikrometer von der Form, wie in Fig. 3 dargestellt ist, verwendet. Die Abdichtung der Mikrometer gegen das Glasgefäß wurde mit Glimmerplättchen erreicht und hat sich sehr gut bewährt, da jeder ungleichmäßige Druck auf den Glaskörper vermieden und eine völlige Abdichtung erzielt wurde.

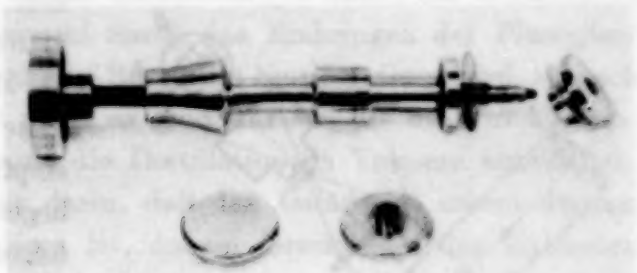


Fig. 3. Mikrometer und Elektroden.

d) Photographische Registrierung der Vorgänge in der Schlierenapparatur. Da die Beobachtung durch das Fernrohr bei längerer Versuchsdauer sehr ermüdend ist, wurde die Anordnung wie folgt, abgeändert: Die Lichtquelle (L) wurde durch Verwendung einer Osram-Punktlichtlampe wesentlich gegen früher (Bogenlampe) verbessert und somit die Möglichkeit geschaffen, das Versuchsgefäß (V) mit Hilfe des Fernrohrs (F) auf einen Wandschirm zu projizieren. Die Registrierung selbst wurde mit einem Kinoaufnahmeapparat (K) ermöglicht (Fig. 1). Zur Vermeidung von Lichtverlust durch das Hintereinanderschalten von Fernrohr und Apparatobjektiv wurde

[1]) J. Dantscher, Ann. d. Phys. **9**, 179, 1931.

letzteres weggelassen und das Bild direkt auf den Film projiziert. Es ergibt sich somit auch die Möglichkeit, die Scharfeinstellung rasch und sicher vorzunehmen, und das Bild während der Aufnahme verfolgen zu können. Durch Vergrößerung der Flächenhelligkeit, d. h. Verkleinerung des Bildes auf dem Film, wurden Belichtungszeiten bis $^1/_{100}$ sec erreicht. Noch kürzere Belichtungszeiten zu bekommen, scheiterte an den für solche Verwendungszwecke ungeeigneten Fernrohrobjektiven. Der Antrieb des Kino (K) erfolgte durch Nebenschlußmotor (M). Im Verlaufe der Versuche wurde festgestellt, daß seine Geschwindigkeitskonstanz für die genaue zeitliche Auswertung der Vorgänge nicht genügte. Mit Hilfe des Pendels (P), das so befestigt war, daß es mit dem Gefäß zusammen projiziert wurde, konnten die zeitlichen Abstände der einzelnen Bilder genau festgestellt werden. Für orientierende Messungen genügte auch das Zeitnehmen mit einer Stoppuhr.

e) Anordnung zur Beobachtung der Flüssigkeitsoberfläche. Der Aufbau dieser Anordnung (Fig. 4), Beobachtung im schräg auffallenden Licht, stützt sich auf ähnliche Versuche von H. Schulze[1]) und M. Katalinic[2]). Da aber, wie schon früher erwähnt, diese Methode nicht in dem Maße empfindlich ist, wie sie für vorliegende Versuche nötig war, wurde folgender Kunstgriff angewandt: Der Flüssigkeitsspiegel wird solange gesenkt, bis er von den Elektrodenkuppen gerade berührt und dadurch über denselben etwas gewölbt wird. Man erreicht damit, daß die Oberfläche der Flüssigkeit im schräg auffallenden Licht hell erscheint, mit Ausnahme der beiden Wölbungen, die infolge ihrer Krümmung kein Licht in das Auge des Beobachters gelangen lassen und so als schwarze Kreisflächen auf hellem Grunde sichtbar werden. Die geringste Veränderung der an den Elektroden anlagernden Flüssigkeit macht sich in einer Vergrößerung oder Verkleinerung der Kreise bemerkbar.

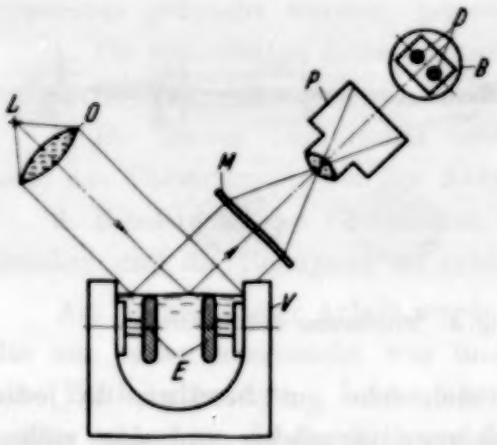


Fig. 4. Vorrichtung zur Beobachtung der Flüssigkeitsoberfläche.

Die Flüssigkeit in dem Versuchsgefäß (V) und die Elektroden (E) werden mit parallelem Licht, das durch die Lichtquelle (L) und die Linse (O)

[1]) H. Schulze, Elektrot. ZS. **28**, 557, 1907. — [2]) M. Katalinic, ZS. f. Phys. **67**, 533, 1931.

erzeugt wird, bestrahlt. Das auf der Mattscheibe (M) entstehende Bild (B), auf dem die Umrisse des Gefäßes (V) und die Kreise (D) der Elektroden (E) zu sehen sind, wird mit dem Photoapparat (P) aufgenommen.

f) Spannungsquelle. Zur Erzeugung der Gleichspannung wurde ein Hochspannungsgleichstromaggregat mit einer Höchstspannung von 10 kV verwendet.

g) Strommessung. Zur Strommessung wurde eine von Herrn R. Schmid[1]) für seine Versuche aufgebaute Anordnung freundlichst zur Verfügung gestellt.

C.

a) Reinigung von Gefäß und Flüssigkeit. Die Glasteile des schon beschriebenen Versuchsgefäßes wurden nach bekannter Methode in Schwefelsäurebichromatlösung gebracht, dann in Wasserdampf abgespült und im Vakuum getrocknet.

Als Hauptflüssigkeit wurde „Toluol zur Molekulargewichtsbestimmung" von Kahlbaum verwendet, da die Erscheinungen damit am deutlichsten zu beobachten waren. Da sowohl durch das Einbringen der Flüssigkeit in das offene Versuchsgefäß sehr viel Staub mit hineingerissen wird, als auch Flüssigkeiten, deren Reinheit nicht so groß war wie die des Toluols, verwendet werden sollten, so wurde die Destillation im Vakuum unerläßlich. Die Schwierigkeit besteht nur darin, daß das Gefäß mit seinen dünnen Deckplatten nicht zu evakuieren ist, da ein Bruch oder das Entstehen innerer Spannungen unvermeidlich wäre. Es wurde deshalb das Gefäß in einen großen Rezipienten gebracht, so daß es sowohl innen als auch außen dem gleichen Druck ausgesetzt war.

Bevor die Flüssigkeiten in die Destillationsapparatur gebracht wurden, sind sie auf folgende Weise von Wasser befreit, gereinigt und entgast worden. Da Toluol eine Siedetemperatur von ungefähr 110° hat, wurde es zunächst mit Phosphorpentoxyd gemischt und so wasserfrei gemacht. Bei Hexan genügte Vakuumdestillation, da hier die Siedetemperatur wesentlich niedriger liegt als wie 100° C. Dann wurden die Flüssigkeiten durch Bechholdsche Ultrafilter in das Vakuum nach einer Anordnung gepreßt, die in der Arbeit von J. Dantscher[2]) beschrieben ist. Für vorliegende Versuche wurde diese Methode dahin abgeändert, daß das als Zellstofflösung verwendete Ätherkollodium nicht in Chlorbenzol, sondern in Toluol und Hexan koagulierte. Die so behandelten Flüssigkeiten sind dann von Suspensionen

[1]) R. Schmid, Ann. d. Phys. **14**, 809, 1932. — [2]) J. Dantscher, Ann. d. Phys. **9**, 179, 1931.

und eingeschlossenen Gasen befreit, doch zeigen sie alle einen ziemlich großen Gehalt an Äther, der die Leitfähigkeit ganz bedeutend vergrößert. Es ist deshalb unbedingt notwendig, in der schon erwähnten Vakuumdestillation denselben zu entfernen, was um so leichter und gefahrloser vor sich geht, da die Flüssigkeit bereits entgast ist und somit das langwierige Entgasen in der Apparatur selbst wegfällt. Es wurde mit Leichtigkeit eine Leitfähigkeit von $\lambda = 10^{-14}$ bis $10^{-15}\,\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ erreicht. Geringere Leitfähigkeiten kommen nicht in Frage, da das Untersuchungsgefäß bei allen Versuchen offen oder nur mit einem Glasdeckel lose verschlossen war, so daß die Außenluft mit der Flüssigkeit in Verbindung stand.

b) Behandlung der Elektroden. Da ein möglicher Einfluß des Elektrodenmaterials auf die zu untersuchenden Erscheinungen anzunehmen war, so wurden Elektroden aus verschiedenem Material verwendet. Es mußte eine gleichmäßige Behandlung der Elektroden in bezug auf ihre Reinigung vorgenommen werden, um richtige Vergleiche in ihrem Verhalten anstellen zu können. Am besten läßt sich natürlich das V 2 A-Material reinigen, wenn es längere Zeit in Schwefelsäurebichromat gebracht, dann mit Wasserdampf abgespült und im Vakuum getrocknet wird. Leider läßt sich dieses Verfahren auf Kupfer, Nickel, Zink nicht anwenden. Es wurde deshalb für alle Elektroden folgende einheitliche Reinigung vorgenommen: Elektroden mit Schmirgelpapier (bis 6/0) abgezogen und dann auf Polierscheibe hochglanz poliert. Für spezielle Versuche wurde auch noch die Wasserhaut durch Erhitzen bis über 300° C entfernt. Diejenigen Teile der Mikrometer, die sich in der Flüssigkeit befanden, wurden ebenfalls auf diese Weise behandelt.

D. Vorversuche.

Die ersten orientierenden Versuche wurden mit Toluol, so wie es von Kahlbaum geliefert wird, in dem in Fig. 2 dargestellten Gefäß mit Kupferelektroden bei einer Feldstärke von 1000 Volt/cm gemacht.

Beobachtet wurde folgendes: Die Flüssigkeit bewegt sich bei Anlegen der Spannung mit einer mehr oder weniger geraden Wellenfront von der Kathode zur Anode, um dann in eine kontinuierliche Strömung überzugehen. Wird umgepolt, so wiederholt sich der ganze Vorgang in der Weise, daß jetzt die Flüssigkeit von der zur Kathode gewordenen Elektrode wieder zur Anode strömt. Diese Erscheinung war beliebig oft reproduzierbar. Als störend bei der Beobachtung mußte festgestellt werden, daß die Vorgänge in der Apparatur um so undeutlicher wurden, je länger die Flüssigkeit in Bewegung war. Daran änderte auch rasches Umpolen nichts, wenn auch

im ersten Moment durch das starke Strömen, verursacht durch Umkehrung der Bewegungsrichtung, die Vorgänge deutlicher zu sehen waren.

Der Grund für diese Erscheinung ist leicht einzusehen, wenn man bedenkt, daß die Schlierenmethode bei gegebenen Abmessungen die Bilder um so deutlicher zeigt, je größer die Dichteunterschiede in der zu untersuchenden Flüssigkeit sind. Diese sind aber um so kleiner, je länger die Flüssigkeit in Bewegung ist, da sich dann eine kontinuierliche Strömung des ganzen, zwischen den Elektroden befindlichen Volumens, einstellt, und somit kaum eine Verschiedenheit der Brechungsindizes innerhalb der so bewegten Flüssigkeit möglich ist. Durch Steigerung der Feldstärke, d. h. Vergrößerung der Strömungsgeschwindigkeit, werden die Vorgänge wohl deutlicher, aber die Erscheinungen dauern dann so kurze Zeit, daß sie nur sehr schwer beobachtet werden können.

Wird die Flüssigkeit längere Zeit ohne Spannung gelassen, so ist bei erstmaligem Anlegen eines elektrischen Feldes die Wellenfront deutlich sichtbar. Der Grund hierfür ist in einem Temperaturgefälle zwischen Elektroden und Flüssigkeit zu suchen. Die Mikrometer, an denen die Elektroden befestigt sind (siehe Fig. 2), befinden sich zum größten Teil außerhalb des Gefäßes und werden somit rascher ihre Wärme abgeben als die Flüssigkeit. Erst nach langer Zeit und bei vollkommener Ruhe der umgebenden Luft werden Elektroden und Flüssigkeit die gleiche Temperatur haben. Dieses Temperaturgefälle macht sich in der Schlierenapparatur in Form einer dunklen oder hellen Hülle, mit der die Elektroden umgeben sind, bemerkbar. Strömt die Flüssigkeit von den Elektroden weg, so wird diese Hülle mitgenommen und läßt durch ihre dunkle oder helle Färbung die Wellenfront deutlich sichtbar werden. Nach kurzer Zeit ist natürlich die Temperaturdifferenz ausgeglichen und die Beobachtung der Erscheinung läßt wieder sehr zu wünschen übrig.

a) Abkühlung der Elektroden. Um diesen Schwierigkeiten bei der Beobachtung aus dem Wege zu gehen und zu gleicher Zeit die Vorgänge projizieren oder photographieren zu können, was gleichbedeutend mit geringerer Empfindlichkeit der Apparatur und größerer Lichtstärke des Bildes im Fernrohr ist, wurde ein künstliches Temperaturgefälle zwischen Flüssigkeit und Elektroden erzeugt.

Die beiden Mikrometer des Gefäßes, an deren einem Ende sich die Elektroden befinden, wurden an ihrem anderen Ende, also außerhalb des Gefäßes, mit in Äther getauchter Watte umwickelt. Durch das Verdunsten desselben wird das Mikrometer und somit auch die Elektrode abgekühlt, d. h. es wird zwischen ihr und der sie umgebenden Flüssigkeit eine Tem-

peraturdifferenz erzeugt. Wie sich dieser Vorgang in der Schlierenapparatur auswirkt, soll an einem möglichst einfachen Fall erklärt werden. Diese ausführliche Darlegung gilt natürlich genau so für alle anderen Beobachtungen, bei denen es sich um Dichteänderung innerhalb eines Mediums handelt.

Angenommen sei ein runder Stab (A) (siehe Fig. 5), der kälter als seine Umgebung n_0 ist. Die Schichten von n_0, die dem Stab am nächsten sind, werden ungefähr die gleiche Temperatur haben wie er, während die weiter entfernten die Temperatur des Mediums n_0 haben. Zur Vereinfachung des ganzen Vorgangs wird angenommen, daß sich um den Stab (A) eine

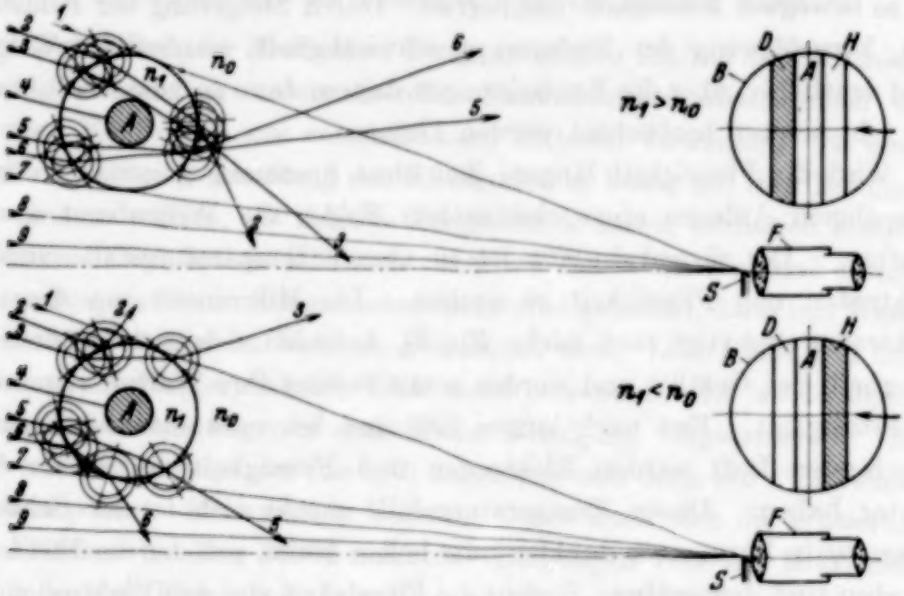


Fig. 5. Strahlengang in der Schlierenapparatur, wenn der Versuchskörper einmal kälter, das andere Mal wärmer als seine Umgebung ist.

Schicht bildet, die eine mittlere Temperatur und somit auch einen konstanten Brechungsindex n_1 besitzt, der in diesem Falle größer als n_0 ist (Abkühlung). In Fig. 5 ist der Teil der Schlierenapparatur schematisch dargestellt, der sich zwischen Objektiv und Fernrohr befindet. Die Lichtstrahlen 1 bis 9 kommen konvergent aus dem Schlierenobjektiv und würden alle auf der Schneide (S) vereinigt werden, wenn sich nicht der Stab (A) mit seiner Hülle n_1 im Strahlengange befinden würde. Wie aus der Figur zu ersehen ist, streift Strahl 1 gerade n_1, 2 und 3 werden zum Lot gebrochen und zwar so, daß sie nicht in das Fernrohr (F) gelangen, da sie von der nach unten verlängert gedachten Schneide (S) aufgehalten werden. Strahl 4 wird durch den Stab unwirksam gemacht, 5 und 6 dagegen werden so abgelenkt, daß sie über die Kante der Schneide hinaus in das Fernrohr gelangen. Strahl 7 streift die Hülle n_1, während 8 und 9 regulär verlaufen.

Damit die Zeichnung möglichst augenfällig diesen Vorgang darstellt, wurde das Verhältnis der beiden Brechungsindizes n_0 und n_1 sehr groß gewählt und das Fernrohr (*F*) nur schematisch angedeutet. Ein Beobachter, der durch (*F*) hindurchblickt, wird bei mittlerer Empfindlichkeit der Apparatur das Bild (*B*) sehen. Stab (*A*) erscheint als scharfer Schattenriß auf grauem Grunde, siehe Strahl 4, der auf der einen Seite von einem schwarzen und auf der anderen Seite von einem hellen Streifen (*D* und *H*) begrenzt wird, wenn sich die Schneide (*S*) in angegebener Pfeilrichtung bewegt. Wird die Schneide von der entgegengesetzten Seite in das Gesichtsfeld hereingebracht, so wird nur die Lage von (*D*) und (*H*) vertauscht, wie ja leicht aus der Zeichnung zu ersehen ist.

b) Erwärmung der Elektroden. Wird der Stab (*A*) erhitzt und somit n_1 kleiner als n_0, so wird folgendes beobachtet unter der Voraussetzung, daß auch die Schneide dieselbe Lage hat wie bei dem vorhergehenden Versuch:

Strahl 1 und 7 begrenzen die Streifen (*D*) und (*H*) in Bild (*B*), 2 und 3 werden in das Fernrohr (*F*) abgebogen (*D*), während 4 den Schattenriß von (*A*) erzeugt. Strahl 5 und 6 treffen auf die Schneide (*S*) und bilden den schwarzen Streifen (*H*). 8 und 9 sind die regulären Strahlen, die je nach der Stellung der Schneide ein helles oder dunkles Gesichtsfeld erzeugen. Man beobachtet somit die gleiche Erscheinung wie bei Abkühlung, nur mit dem Unterschied, daß die Streifen vertauscht sind, wenn, wie schon erwähnt, die Stellung der Schneide bei beiden Versuchen die gleiche ist. Es ist somit möglich festzustellen, ob die Elektroden wärmer oder kälter als ihre Umgebung sind und mögliche Temperatureffekte in der Flüssigkeit selbst sichtbar zu machen. Daß die auf solche Weise um die Elektroden gebildeten Schichten nicht durch das elektrische Feld bewegt werden, wird durch folgende vier Bilder bewiesen.

In Fig. 6 sind die Elektroden abgekühlt, was auch aus den nach abwärts fließenden kalten Schichten zu schließen ist. Wird Spannung angelegt, so sieht man in Fig. 7 von der Kathode eine Wellenfront sich ablösen, während die Anode vollkommen in Ruhe bleibt. Würden wirksame Feldkräfte an den Schichten angreifen, so wird kein solcher Polaritätseffekt auftreten, sondern beide Schichten müßten gleichzeitig wandern.

In Fig. 8 sind beide Elektroden erwärmt und in Fig. 9 ist Spannung an sie gelegt. Auch hier ist deutlich die Abwanderung von der Kathode zu sehen. Den besten Beweis dafür, daß die Schichten durch ein elektrisches Feld nicht bewegt werden, würde eine Flüssigkeit geben, die an sich keine Bewegung zeigt, wenn sie elektrisch beansprucht wird. Da Flüssigkeiten mit dieser Eigenschaft in einem späteren Abschnitt besprochen werden,

so soll hier nur erwähnt werden, daß die Schichten in solchen Flüssigkeiten auch bei relativ hohen Feldern in Ruhe bleiben.

Da die warmen Schichten durch ihr Aufsteigen an die Oberfläche die Beobachtung erschweren, so wurde für alle Versuche die Abkühlung gewählt, da das Absinken nach unten die Vorgänge nicht überdeckt.

Meßgenauigkeit. Wie schon eingangs erwähnt, sollte der Ursprung und weitere Verlauf der auch unter dem Namen „elektrische Konvektion"

Fig. 6.
Elektroden abgekühlt.

Fig. 7.
Elektroden abgekühlt und Spannung angelegt.

Fig. 8.
Elektroden erwärmt.

Fig. 9.
Elektroden erwärmt und Spannung angelegt.

bekannten Erscheinung festgestellt werden. Vom meßtechnischen Standpunkte aus ist zu sagen, daß es sich bei vorliegender Arbeit, Vorgänge in der Schlierenapparatur betreffend, nur um Mittelwerte handeln kann.

Es ist auch gar nicht möglich, mit den zur Verfügung stehenden Mitteln die Bewegung einer Schliere, deren Form sich dauernd verändert, messend genau zu verfolgen. Wenn Zahlenwerte für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit angegeben sind, so sind diese Mittelwerte aus einer sehr großen Zahl von Einzelmessungen gewonnen und sind so genau, wie es die Versuchsverhältnisse zulassen.

Strom- und Spannungsmessung wurde mit Präzisionsinstrumenten mit der für solche Versuche geltenden Vorsichtsmaßregel ausgeführt.

E. Versuche in Toluol. 1. Gleichspannung.

a) Strömung von Kathode. Verwendet wurde Toluol für Molekulargewichtsbestimmung von Kahlbaum. Die wichtigsten Daten sind:

Siedetemperatur	110° C
Spez. Gewicht	0,875
Brechungsindex	1,2
Zähigkeit bei 20° C.	0,0058
Dipolmoment	$0{,}52 \cdot 10^{-18}$

Die Flüssigkeit zeigte bei Verwendung von Kupferelektroden und bei einer Leitfähigkeit von 10^{-9} bis $10^{-11}\,\Omega^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$ bei einer Feldstärke von 300 bis 1000 Volt/cm folgende Bewegungskennzeichen: Bei Anlegen der Spannung wandert, wie schon erwähnt, eine Wellenfront von der Kathode zur Anode. Wird die Spannung längere Zeit an der Flüssigkeit gelassen, so stellt sich eine kontinuierliche Strömung von der Kathode zur Anode ein. Die von der Anode nach rückwärts fließende Flüssigkeit kehrt an den Gefäßwänden entlang zur Kathode zurück und wird von dieser wieder zur positiven Elektrode getrieben, so wie Fig. 10 zeigt.

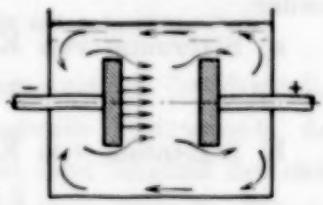


Fig. 10. Dauerströmung.

b) Strömung von Anode. Wird die zu untersuchende Flüssigkeit destilliert und die Elektroden nach Methoden, die schon angegeben wurden, gereinigt, so beobachtet man bei einer Leitfähigkeit von $\lambda = 10^{-13}$ bis $10^{-15}\,\Omega^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$ eine Bewegung, die ihren Ursprung von der Anode aus nimmt. Der weitere Verlauf ist der gleiche wie in Fig. 10 gezeigte, nur jetzt umgekehrt. Strömung von Anode ist somit, saubere Elektroden vorausgesetzt, ein Zeichen für relativ reine Flüssigkeiten.

Über die Form der Wellenfront, über die in einem späteren Abschnitt noch ausführlicher gesprochen werden soll, läßt sich nichts Neues aussagen, da sie dieselbe ist, wie bei Strömung von Kathode.

c) Strömung von Kathode und Anode gleichzeitig. Flüssigkeiten, die eine Leitfähigkeit von ungefähr $10^{-9}\,\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$ aufwärts besitzen, zeigen folgende Erscheinung: Wird Spannung angelegt, so setzen sich sowohl die Schichten von der Kathode als auch von der Anode in Bewegung und zwar so, daß sie aufeinander zueilen, wie Fig. 11 zeigt.

Fig. 11. Strömung von Kathode und Anode gleichzeitig.

Diese Art der Strömung ist aber nur kurzzeitig möglich, denn dann geht die Bewegung in eine solche von der Kathode über, wie Fig. 10 zeigt. Sowohl bei erstmaligem Einschalten als auch bei Umpolen tritt immer zuerst die beidseitige Strömung ein und dann die konstante von der Kathode.

Ist die Flüssigkeit reiner, so wurde auch eine zeitlich ungleichmäßige Bewegung bei Anlegen der Spannung beobachtet, wie in Fig. 11 zu sehen ist.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß in Toluol bei Anlegen der Spannung folgende drei Arten von Strömungsrichtungen beobachtet werden.

a) Strömung von Kathode und Anode gleichzeitig, wenn

$$\lambda = 10^{-9} - 10^{-6}\,\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}.$$

b) Strömung von Kathode allein, wenn

$$\lambda = 10^{-9} - 10^{-11}\,\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}.$$

c) Strömung von Anode allein, wenn

$$\lambda = 10^{-13} - 10^{-15}\,\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}.$$

d) Form der Wellenfront. Die Form der Wellenfront kann bei gleichen Versuchsbedingungen und in der gleichen Flüssigkeit ganz verschieden gestaltet sein. Irgendwelche Zusammenhänge mit Leitfähigkeit oder Elektrodenbehandlung konnten eindeutig nicht festgestellt werden. Im folgenden sind zwei Aufnahmen von verschiedenen besonders augenfälligen Fronten dargestellt.

In Fig. 12 ist eine Front zu erkennen, die zur Ausmessung infolge ihrer Geradlinigkeit sehr geeignet ist, aber verhältnismäßig selten beobachtet werden konnte. In Fig. 13 ist dieselbe stärker in kleine Wellen aufgelöst, doch läßt sie sich noch sehr gut auf ihrem Wege zwischen den Elektroden verfolgen.

e) Geschwindigkeitsausmessung der Wellenfront. Nachdem die verschiedenen Bewegungsrichtungen der Welle festgelegt worden sind, wurde mit der photographischen Registriervorrichtung versucht, diese Erscheinungen meßtechnisch zu erfassen. Es muß hier vorausgeschickt werden, daß es sich nur darum handeln kann, die Geschwindigkeit der Wellenfront zu bestimmen, so lange sie sich zwischen den Elektroden befindet. Ist nämlich die Flüssigkeit in einem Zustande des kontinuierlichen Strömens,

Fig. 12. Welle mit gerader Front.

Fig. 13. Welle mit aufgelöster Front.

so wird es mit den üblichen Methoden unmöglich, eine genaue Geschwindigkeitsmessung durchzuführen. Jedes druckanzeigende Instrument, das zwischen die Elektroden gebracht wird, steht unter dem Einfluß des elektrischen Feldes und ergibt bei der geringen Strömungsintensität der Flüssigkeit nur elektrostatische Ausschläge. Die Verwendung von Suspensionen scheidet deshalb aus, da die Leitfähigkeit der Flüssigkeit verändert und ihre Beobachtung über einen größeren Weg durch die Art der optischen Einrichtung unmöglich gemacht wird.

Für diese Messungen wurde eine Vorrichtung entwickelt, die sich im Prinzip sehr gut bewährte und folgendermaßen aufgebaut war: Die beiden durchbohrten Elektroden sind isoliert an einem Glasbalken befestigt, der wiederum an einem Torsionsfaden aufgehängt ist. Die Spannung wird von oben und unten über die Aufhängung den Elektroden zugeführt. Das ganze System ist in einem großen Glastrog aufgestellt, der mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt ist. Wird Spannung angelegt, so verdreht sich das System infolge des Rückstoßes der strömenden Flüssigkeit um einen bestimmten Winkel, der mit normaler Spiegelablesung zu beobachten ist.

Genauere Angaben und Meßwerte sollen erst in einer neuen Arbeit bekanntgegeben werden, da in der mechanischen Ausführung noch verschiedene Änderungen vorgenommen werden müssen.

Es wird in den folgenden Abschnitten also nur über Geschwindigkeit der Wellenfront berichtet, während sie sich zwischen den Elektroden bewegt. Außerdem sei bemerkt, daß alle Versuche in dem sogenannten „Ohmschen Gebiet", gerader Teil der Stromspannungscharakteristik, ausgeführt wurden.

f) Geschwindigkeit der Wellenfront, die von der Kathode ausgeht. Es wurde für verschiedenes Elektrodenmaterial, wie Cu, Ni und V 2 A, bei einem Elektrodenabstand von 1 cm die Geschwindigkeit in Abhängigkeit von der Feldstärke experimentell bestimmt. Die Fig. 14 stellt den Verlauf

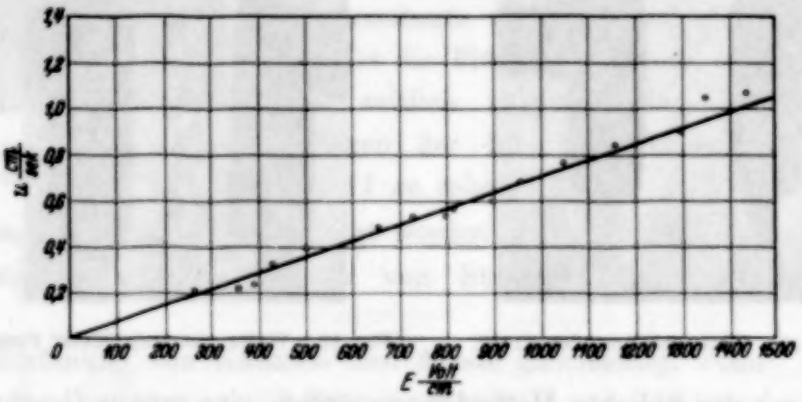


Fig. 14. Abhängigkeit der Wellengeschwindigkeit von der angelegten Feldstärke. Strömung von Kathode.

dar und man sieht daraus, daß in dem untersuchten Gebiet Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Feldstärke besteht. Außerdem ist aus dem Schaubild zu ersehen, daß das Elektrodenmaterial, gleiche Behandlung vorausgesetzt, keinen Einfluß auf die Größe der Geschwindigkeit besitzt. Änderungen der Leitfähigkeit in dem Gebiet zwischen 10^{-6} bis $10^{-11}\,\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$, d. h. Strömung von der Kathode, bleiben ohne Wirkung auf die Ausbreitungsgeschwindigkeit.

Die Größe der jeweiligen Leitfähigkeit wurde bei einem Abstand von 1 mm und einer Spannung von 5000 Volt bestimmt. Die Größe des Abstandes und der Spannung wurde auch für alle anderen Versuche beibehalten. Änderung des Abstandes bei gleicher Spannung ergibt ebenfalls Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und angelegter Feldstärke. Als Sonderwert für die Größe der Geschwindigkeit soll der Wert gelten, der bei einer Feldstärke von 1000 Volt/cm gefunden und für Toluol zu $-u_{1000} = 0{,}7$ cm/sec bestimmt wurde.

Versuchstechnisch ist noch zu sagen, daß erst dann reproduzierbare Meßwerte erhalten werden, wenn vor den eigentlichen Versuchen mehrmals umgepolt und erst dann die Welle beobachtet wird; wird nämlich nach längerem Stehen der Flüssigkeit plötzlich Spannung an sie gelegt, so bekommt man Werte, die sehr viel kleiner sein können als 0,7 cm/sec. Mit jedem weiteren Versuch wird die Geschwindigkeit immer größer, bis sie ungefähr den Wert von 0,7 cm/sec erreicht hat.

g) Geschwindigkeit der Wellenfront, die von der Anode ausgeht. Im Gegensatz zu den Versuchen mit kathodischer Strömung stehen die Erscheinungen der Bewegung von der Anode aus. Voraussetzung für die Strömung von der positiven Elektrode ist, wie schon erwähnt, möglichst reine Flüssigkeit und ebensolche Elektroden.

Die Geschwindigkeiten liegen bei einer Leitfähigkeit von $\lambda = 10^{-15}$ meist bei 0,65 bis 0,60 cm/sec, also niedriger als wie bei Strömungen von Kathode, und sind vom Elektrodenmaterial und beigemischten Elektrolyten

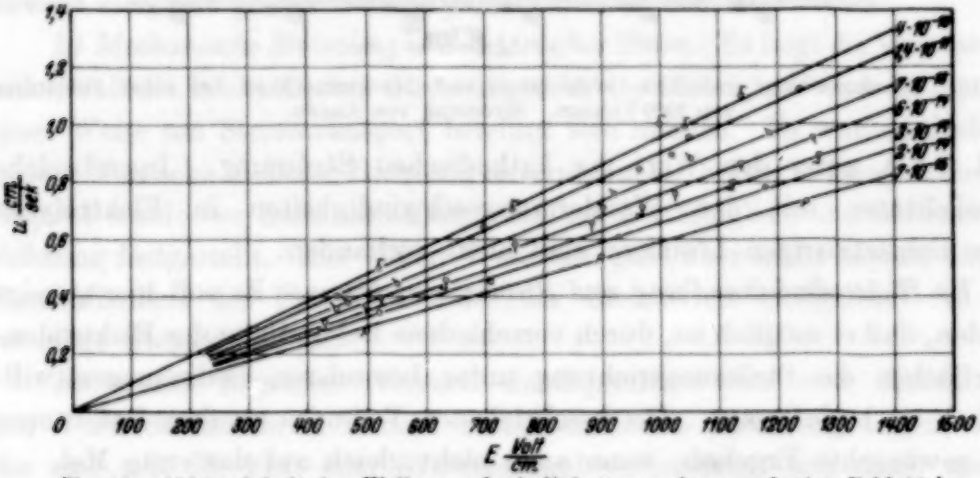


Fig. 15. Abhängigkeit der Wellengeschwindigkeit von der angelegten Feldstärke und Leitfähigkeit. Strömung von Anode.

abhängig. Gerade letzter Punkt ist in dem Schaubild 15 dargestellt. Die Variation der Leitfähigkeit wurde in der Weise vorgenommen, daß dem zu untersuchenden Toluol ein mit Phosphorpentoxyd versetztes Toluol beigemischt wurde. Es ist damit leicht möglich, Leitfähigkeiten von 10^{-15} bis $10^{-10}\,\Omega^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$ zu erzeugen, ohne daß sich die Strömungsrichtung umkehrt. Es ist dies der einzige Fall, bei dem noch die Strömung von Anode erhalten bleibt, auch wenn sich die Leitfähigkeit bis zu $10^{-10}\,\Omega^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$ erhöht hat.

Aus der Fig. 15 ist somit zu entnehmen, daß die Geschwindigkeit eine Funktion der Leitfähigkeit ist und zwar derart, daß mit zunehmender

Leitfähigkeit erstere vergrößert wird. Ebenso ist die Geschwindigkeit auch hier wieder proportional der angelegten Feldstärke. Auch der Einfluß des Elektrodenmaterials macht sich auf die Größe der Fortpflanzungsgeschwindigkeit bemerkbar. In Fig. 16 ist der genaue Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Geschwindigkeit bei einer Feldstärke von 1000 Volt/cm und bei verschiedenen Elektroden dargestellt. Erst bei einer Leitfähigkeit von $10^{-14}\,\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$ ab sinkt die Geschwindigkeit bei Nickel

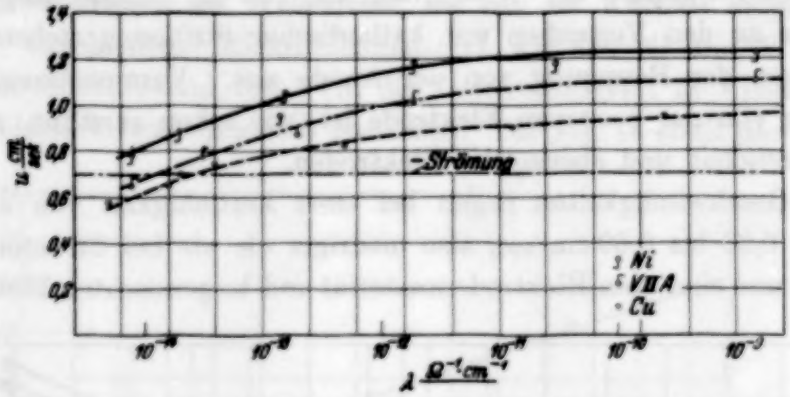


Fig. 16. Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Geschwindigkeit bei einer Feldstärke von 1000 Volt/cm. Strömung von Anode.

und V 2 A unter den Wert der kathodischen Strömung. Irgendwelche Parallelitäten mit den Wanderungsgeschwindigkeiten in Elektrolyten oder nichtwässerigen Lösungen sind nicht vorhanden.

h) Elektrodenbehandlung und Strömungsrichtung. Es soll hier gezeigt werden, daß es möglich ist, durch verschiedene Behandlung der Elektrodenoberflächen die Strömungsrichtung unter besonderen Bedingungen willkürlich zu beeinflussen. Die beschriebenen Versuche ergeben fast immer das gewünschte Ergebnis, wenn auch nicht gleich auf das erste Mal.

In einer sehr reinen Flüssigkeit, in der anodische Strömung besteht, ist es möglich, die Strömung umzukehren, wenn die Elektroden mit einer Wasserhaut, Öl oder Fett usw. verunreinigt werden. Ist diese Verunreinigung nicht zu groß, so wird sich nach einiger Zeit wieder der alte Zustand einstellen. Eine Flüssigkeit, die die Tendenz hat, nur von der Kathode zu strömen, kann durch Abschmirgeln und starkes Erhitzen der Elektroden (Entfernen der Wasserhaut) in eine anodische verwandelt werden. Hat die Flüssigkeit eine zu große Leitfähigkeit, so ist jede Elektrodenbehandlung überflüssig, denn sie wird immer nur von der Kathode strömen. Die Geschwindigkeiten solcher erzwungener Wellenfronten sind nicht wesentlich verschieden von den schon früher angegebenen Werten und sind nicht reproduzierbar.

i) Strömungsintensität. Da, wie schon erwähnt, eine Messung der konstanten Geschwindigkeit nicht vorgenommen werden konnte, so müssen sich diese Ergebnisse nur auf Beobachtungen beschränken. Die Strömungsintensität scheint nach längerer Zeit abzunehmen, doch wurde nie ein Stillstand beobachtet. Die kleinste Feldstärke, die überhaupt noch eine Bewegung erzeugen konnte, liegt bei einem Werte von 200 bis 300 Volt/cm und scheint außerdem vom Abstande der Elektroden abhängig zu sein.

Über die Stärke der Bewegung bei Anlegen der Spannung kann gesagt werden, daß die Strömung, unter der Voraussetzung gleicher Geschwindigkeit, von der Kathode größer als von der Anode ist. Wenn man berücksichtigt, daß im ersten Falle auch mehr Energie zur Bewegung der Flüssigkeit zur Verfügung steht, größerer Strom infolge der größeren Leitfähigkeit bei konstanter Spannung, so scheint diese Erscheinung verständlich.

Wird lange Zeit das Feld in gleicher Richtung angelegt, abgeschaltet und dann umgepolt, so ist die Wellenfront am stärksten ausgeprägt und bewegt sich mit großer Schnelligkeit zwischen den Elektroden.

k) Mechanische Strömung und elektrischer Strom. Es liegt die Vermutung nahe, daß die beobachteten Strömungen in der Flüssigkeit auch in irgendeiner Weise am Stromtransport beteiligt sein müssen. Es wurden deshalb genaue Versuche in dieser Richtung unternommen. Schon in einem früheren Kapitel wurde der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Strömungsrichtung festgestellt. Aus diesen Versuchen geht aber nicht hervor, ob die Beschaffenheit der Flüssigkeit oder der Elektroden maßgebend für die jeweilige Stromgröße ist.

Es wurde folgender Versuch durchgeführt: Von zwei Elektroden aus V 2 A-Stahl, die in reinem Toluol anodische Strömung zeigen, wird die eine mit Öl, Fett oder Wasserdampf verunreinigt und dann wieder in die Flüssigkeit zurückgebracht. Es befinden sich jetzt in dem Gefäß eine Elektrode, die von der Anode strömt, und eine Elektrode, die von der Kathode strömt. Wird Spannung angelegt, so beobachtet man, wenn die Polarität so gewählt wurde, daß diejenige Elektrode positiv wird, die anodisch strömt, eine Strömung von der Anode und der Kathode gleichzeitig. Es hat den Anschein, als ob von den Elektrodenflächen nur Ladungsträger eines Vorzeichens ausgingen. Wird dagegen umgepolt, so ist jede Elektrode gesperrt und es tritt nur eine ganz schwache, ungeregelte Bewegung auf.

Wird bei diesen Vorgängen zugleich der Strom gemessen, so bekommt man einen Verlauf, wie in Fig. 17 dargestellt ist. In dem oberen Schaubild sind die Elektroden richtig gepolt und man erhält nach dem üblichen

Einschaltstoß einen Wert von $J = 1{,}8 \cdot 10^{-8}$ Amp. Wird umgepolt, so ist in dem unteren Bild ein wesentlich kleinerer Strom von $J = 4 \cdot 10^{-9}$ Amp. zu sehen. Man erhält also bei solcher Elektrodenanordnung einen Gleichrichtereffekt. Die Aufnahmen dieser Stromzeitkurven sind mit einer photographischen Registriervorrichtung hergestellt. Die Kurve im Gebiet (*a*)

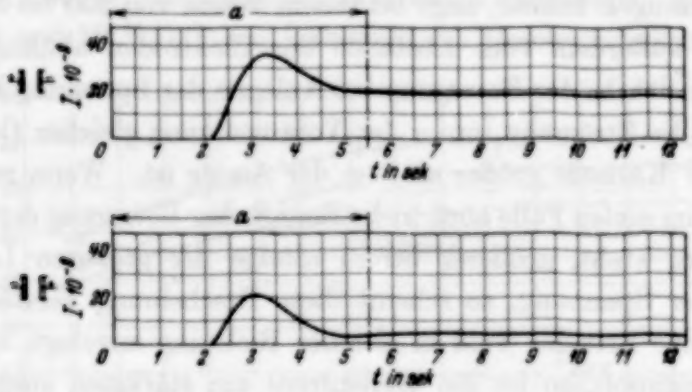


Fig. 17. Gleichrichtereffekt bei verschiedener Polung der Elektroden.

hat meßtechnisch keinen Wert, da hier nur die Schwingungsdauer des verwendeten Spiegelgalvanometers für den Verlauf maßgebend ist.

Aus diesem Versuch ist zu entnehmen, daß die mechanische Strömung für einen wesentlichen Teil an der Stromleitung verantwortlich zu machen ist. Der Strom konnte bei Sperrpolarität nicht Null werden, da die Bewegung nicht vollkommen unterdrückt wurde.

l) Beeinflussung der Leitfähigkeit durch Wechsel der Strömungsrichtung. Voraussetzung für diese Versuche ist sehr reines Toluol und ebensolche Elektroden, die eine einwandfreie Strömungswelle erzeugen, um sicher zu sein, daß die gewünschte Bewegungsrichtung vorhanden ist.

In Fig. 18 im Anhang sind die Stromzeitkurven für diese Erscheinungen aufgetragen. Werden z. B. Nickelelektroden, die von der Kathode strömen, in das Toluol gebracht, so erhält man einen Strom von $J = 28 \cdot 10^{-9}$ Amp. Werden jetzt diese Elektroden herausgenommen, abgeschmirgelt, stark erhitzt und wieder in die Flüssigkeit gebracht, so bekommt man Strömung von der Anode und einen kleineren Strom von $J = 18 \cdot 10^{-9}$ Amp. Bemerkt sei, daß dieser ganze Vorgang mehrmals zu wiederholen ist, und erst, wenn durch das viele Heraus- und Hineinbringen der Elektroden in das Gefäß die Flüssigkeit so stark verunreinigt ist, daß nur noch Strömung von der Kathode zu erzielen ist, verschwindet der Effekt. Es ist also möglich, nicht nur die Leitfähigkeit der Flüssigkeit zu vergrößern, sondern auch zu verkleinern. Es besteht somit die Möglichkeit, Elektroden einwandfrei

auf ihre Sauberkeit zu prüfen und die verschiedenen Reinigungsmittel in ihrer Wirkung auf die Stromleitung zu studieren, indem der Strömungscharakter der Flüssigkeit beobachtet wird.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei großer Leitfähigkeit nur der Zustand der Flüssigkeit maßgebend ist, während bei sehr kleiner Leitfähigkeit die Behandlung der Elektrodenoberfläche von ausschlaggebender Bedeutung für die Größe des Stromes ist. Es handelt sich also

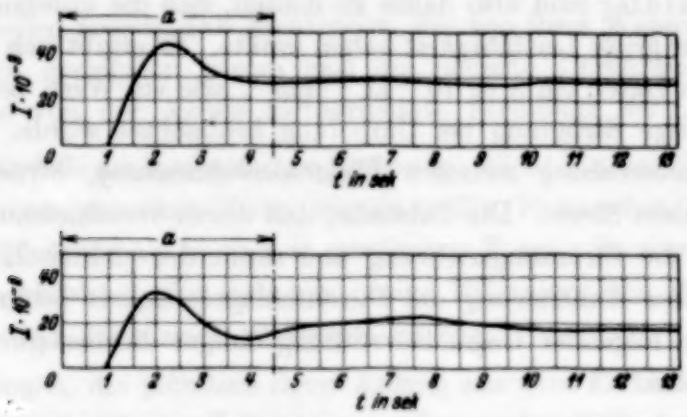


Fig. 18. Beeinflussung der Leitfähigkeit durch Wechsel der Strömungsrichtung.

im ersten Falle um Volumenionisation und im zweiten Falle um Flächenionisation, d. h. um Bewegung von positivem Träger. Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangte auch J. Faßbinder[1]) in seiner Arbeit über die „Leitung des elektrischen Stromes in Äthyläther". Eingehende Untersuchungen von A. Nikuradse[2]) über „Spontane Ionisation reiner Flüssigkeiten" ergeben ebenfalls die Tatsache, daß bei reinem Toluol, Hexan und Mineralölen die Flächenionisation für die Stromgröße verantwortlich ist.

m) Stromverlauf bei Umpolung. Wird in sehr reinen Flüssigkeiten Strömung nur von der Anode bei gleich großen Elektroden umgepolt, so steigt der Strom nur ganz wenig an und stellt sich dann sofort wieder auf einen Wert ein, der bei der vorhergehenden Polarität beobachtet wurde. Wird dagegen derselbe Versuch in Flüssigkeiten großer Leitfähigkeit ausgeführt, so tritt in dem Moment des Polaritätswechsels ein sehr großer Strom auf, der sich erst wieder nach längerer Zeit auf den ursprünglichen Wert einstellt. Schon 1901 wurde diese Erscheinung von E. v. Schweidler[3]) festgestellt und mit der unipolaren Leitfähigkeit von Gasen verglichen.

---

[1]) J. Faßbinder, Ann. d. Phys. **48**, 449, 1915. — [2]) A. Nikuradse, Arch. f. Elektrot. **26**, 362, 1932. — [3]) E. v. Schweidler, Ann. d. Phys. **4**, 307. 1901.

Auf Grund der Beobachtungen in der Schlierenapparatur kann dazu folgendes gesagt werden: Es wird einerseits bei großer Leitfähigkeit, wie schon erwähnt, bei Umpolung eine beidseitige Strömung festgestellt, andererseits besteht ein Zusammenhang zwischen Strömung und elektrischem Strom, so daß es verständlich wird, wenn bei Umpolen der Strom, infolge der doppelten Strömung, größer sein muß als bei konstanter Strömung, die Ladungsträger nur nach einer Richtung bewegt. Die Versuche von E. v. Schweidler sind also dahin zu deuten, daß die untersuchte Flüssigkeit eine sehr große Leitfähigkeit haben mußte. Es ergibt sich auch aus den angegebenen Daten ein $\lambda = 10^{-6}\,\Omega^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$, also ein Wert, bei dem immer eine beidseitige Strömung bei Umpolung beobachtet wurde.

n) Zusammenhang zwischen Elektrodenbehandlung, Strömungsrichtung und elektrischem Strom. Die Tatsache, daß durch verschiedene Elektrodenbehandlung die Strömungsrichtung und somit der elektrische Strom oder auch in grober Annäherung die Durchschlagsfestigkeit beeinflußt werden kann, soll in folgender Gegenüberstellung einiger diesbezüglicher Arbeiten gezeigt werden.

Elektrodenbehandlung	Spannung	Strom
Elektroden ungereinigt	25 kV	$7{,}5 \cdot 10^{-8}$
Elektroden abgeschmirgelt, mit Sidol geputzt und mit Leinwand abgerieben	25 kV	$4{,}5 \cdot 10^{-8}$
Elektroden wie oben behandelt, dann mit destilliertem Wasser und Alkohol abgespült und im Ofen getrocknet	25 kV	$2{,}5 \cdot 10^{-8}$

Diese Werte wurden von A. Nikuradse[1]) gefunden.

Der Zusammenhang zwischen Durchschlagsfestigkeit und Elektrodenbehandlung, der in ähnlicher Weise wie in obiger Arbeit vorgenommen wurde, ist in folgender Tabelle von V. Engelhardt[2]) gegeben worden.

Elektrodenbehandlung	Durchschlagsfestigkeit
Elektroden mit Benzol abgerieben und in Luft getrocknet	205 — 282 kV/cm
Elektroden unter Öl abgerieben	200 kV/cm
Elektroden nach Benzolbehandlung eine halbe Stunde mit 110° C getrocknet	356 kV/cm

Die in vorliegender Arbeit gemachten Erfahrungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

[1]) A. Nikuradse, Arch. f. Elektrot. **20**, 403, 1928. — [2]) V. Engelhardt, ebenda **13**, 181, 1924.

Elektrodenbehandlung	Strömungsrichtung	Strom
Elektroden mit Öl, Fett oder Wasser verunreinigt	Strömung von Kathode und Anode gleichzeitig, dann von Kathode allein	groß
Elektroden abgeschmirgelt, mit Alkohol und Äther gereinigt	verschieden	verschieden
Elektroden abgeschmirgelt und in Bunsenflamme getrocknet	von Anode allein	klein

Die Tabellen zeigen, daß Elektroden, die von ihrer Wasserhaut befreit sind und den geringsten Strom und die höchste Durchbruchsfeldstärke ergeben, eine von der Anode fortgerichtete Strömung erzeugen müssen.

o) Sonderfälle der mechanischen Strömung. Nicht in allen Fällen ergeben sich Strömungen von einer Form, wie sie in Fig. 10 zu sehen ist oder nach der auf S. 772 unter a), b) und c) erwähnten Form. Es wurde z. B. eine Strömung beobachtet, die sich nur einige Millimeter von der Elektrode wegbewegte und dann nach rückwärts umbog.

Bewegungen, die plötzlich ihren Anfang aus dem Elektrodenzwischenraum nehmen, sind keine Seltenheiten. Es wurden Fälle beobachtet, bei denen die Elektroden eine beidseitige Strömung, aber nach rückwärts erzeugten.

Irgendwelche Zusammenhänge zwischen diesen Erscheinungen und der Art der Flüssigkeit oder Elektrodenbehandlung konnte niemals gefunden werden. Erst bei sehr großer Feldstärke verlieren die Flüssigkeit oder die Elektroden manchmal ihr absonderliches Verhalten und ergeben normale Strömungen.

Fig. 19. Bewegung in einem abgeschlossenen Flüssigkeitsvolumen.

p) Bewegung in einem abgeschlossenen Flüssigkeitsvolumen. Bei Betrachtung der Fig. 12 oder 13 fällt folgende merkwürdige Erscheinung auf: Innerhalb der Zeit, in welcher die Welle von einer Elektrode zu anderen läuft, bleiben die nach unten absinkenden kalten Schichten vollkommen in Ruhe, so daß der Eindruck entsteht, als wäre das zwischen den Elektroden befindliche Flüssigkeitsvolumen in diesem Zeitabschnitt an den Vorgängen unbeteiligt. Zur Sicherstellung dieser Beobachtung wurde folgender Versuch ausgeführt. Ein Glastrog, dessen zwei gegenüberliegende Seiten aus Metall, also Elektroden waren, wurde vollkommen mit Flüssigkeit gefüllt, so daß

nach hydrodynamischen Gesetzen eine mechanische Strömung von einer Elektrode zur anderen unmöglich war. Wie Fig. 19 zeigt, wurde auch in diesem Falle eine Welle beobachtet und somit obige Behauptung bewiesen. Bevor die Welle die andere Elektrode erreicht hat, stellt sich innerhalb der Flüssigkeit eine ungeregelte Bewegung ein, im Gegensatz zu den früheren Versuchen.

II. Wechselstromversuche.

a) Niederfrequenz. Bei ganz geringen Frequenzen (2 bis 5 Hertz) wird in Toluol, das bei Gleichstrom eine mechanische Strömung von der Kathode zeigt, folgendes beobachtet: Diejenige Elektrode, die gerade zur Kathode wird, sendet eine Wellenfront aus, und zwar so lange, als die negative Spannungswelle dauert. Wird diese Elektrode dann zur Anode, so verschwindet sozusagen die Front in sie hinein und die andere Elektrode erzeugt jetzt die Welle.

Dieses Entstehen und Vergehen an den Elektrodenoberflächen geschieht im Rhythmus der angelegten Spannung. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommt auch A. Gemant[1]) in seiner Arbeit, in der die Bewegung eines Dielektrikums durch Verschiebung von Raumladungen behandelt wird. Steigert man die Frequenz, so sind infolge der großen Geschwindigkeit der Vorgänge zwischen den Elektroden keine Einzelheiten mehr zu erkennen. Als sekundäre Wirkung tritt eine Erwärmung des sich zwischen den Elektroden befindenden Flüssigkeitsvolumens auf, die sich als Schliere zeigt, die an die Oberfläche emporsteigt.

b) Hochfrequenz. Eine Erscheinung, die sich bei der Untersuchung des Kerr-Effektes von Nitrobenzol im Hochfrequenzfelde bemerkbar macht, bildet gewisse Zusammenhänge mit den oben beschriebenen Versuchen bei Niederfrequenz. Sirkar[2]) stellte an den Grenzflächen der Elektroden bei einer Frequenz von 10^6 bis 10^8 Hertz in Nitrobenzol und höheren Alkoholen das Auftreten eines hellen, scharf begrenzten Streifens fest. Es wird von ihm vermutet, daß diese Erscheinung keinen unmittelbaren Zusammenhang mit dem Kerr-Effekt hat.

Eingehend mit diesem Phänomen haben sich dann H. Hoyer und L. Pungs[3]) befaßt und erklären diese Schlierenbildung damit, daß durch die im Felde entstehenden Absorptionsverluste (verursacht durch die dielektrischen Verluste) die Flüssigkeit gleichmäßig erwärmt wird, während

[1]) A. Gemant, Elektrot. ZS. **34**, 1225, 1929. — [2]) S. C. Sirkar, Indian Journ. of Phys. **3**, 409, 1929. — [3]) H. Hoyer u. L. Pungs, Phys. ZS. **33**, 531, 1932.

die Schichten an den Elektroden die Wärme schneller abführen. Die Krümmung dieser Schichten an den Enden der Elektrodenplatten sollten dann wie Zylinderlinsen wirken und so die hellen Streifen erzeugen. Die Mitte des Feldes sollte die Absorptionswärme durch Strömung abgeben, wodurch die Schichten an den Elektroden die beobachtete Stromlinienform annehmen.

Nach den Beobachtungen in der Schlierenapparatur muß dazu gesagt werden, daß unter Berücksichtigung der Versuche bei Niederfrequenz, die an den Elektroden haftenden Schichten im Rhythmus der angelegten hochfrequenten Spannung schwingen und dadurch stark erwärmt werden.

Es wären also diese beobachteten hellen Streifen einfach als ein Wärmevorgang zu erklären. Im Gegensatz dazu steht die Erklärung von H. Hoyer und L. Pungs, die diese hellen Streifen als durch Abkühlung entstanden bezeichnen. Erst in zweiter Linie dürfte die durch elektrische Verluste erzeugte Wärme einen Einfluß auf das Gesamtbild haben. Diesbezügliche Versuche stehen aber noch aus.

F. Oberflächenbeobachtung.

Mit der in Fig. 4 gezeigten Anordnung wurde in Toluol ein Kontrollversuch gemacht, um einwandfrei die Strömungsrichtung festzustellen. Fig. 20 zeigt das Bild, das bei Anlegen der Spannung entsteht.

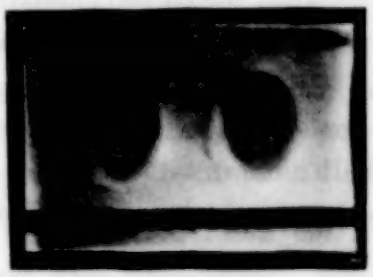


Fig. 20. Oberflächenbetrachtung bei strömender Flüssigkeit.

Die in Fig. 20 als Kathode bezeichnete Kuppe wird größer und die andere bedeutend kleiner. Die Leitfähigkeit dieses Toluols war sehr groß, also muß die Flüssigkeit von der Kathode nach der Anode strömen. Die von der negativen Elektrode kommende Strömung hebt die Flüssigkeitsoberfläche über der Kathode und vergrößert somit den schwarzen Kreis. Die Anode dagegen wird von der heranströmenden Flüssigkeit mehr oder minder überdeckt und die wirksame Wölbung wird kleiner.

Das Anstauen der Flüssigkeit vor der Anode wird an dem etwas aufgebogenen oberen Rande, Begrenzungslinie zwischen Glaswand und Flüssigkeitsoberfläche, in Fig. 20 sichtbar. Es ist somit möglich, die Strömungsrichtung einwandfrei aus der Verschiedenheit der Größe der schwarzen Kreise zu bestimmen, wenn man berücksichtigt, daß die Bewegung immer von dem größeren Kreis nach dem kleineren gerichtet ist.

G. Versuche in anderen Flüssigkeiten.

a) Chlorbenzol ergibt in gereinigtem Zustand ebenfalls wie Toluol eine Strömung von Anode. Die Wellenfront ist schlecht ausgebildet, so daß genaue Ausmessungen wie auch bei den folgenden Flüssigkeiten sehr schwer sind. Die Geschwindigkeit der Wellenfront von der Anode bei einer Feldstärke von 1000 Volt/cm dürfte bei $u_{1000} = 1{,}1 - 1{,}3$ cm/sec liegen. Verunreinigtes Chlorbenzol ergibt Strömung von der Kathode und ein $-u_{1000} = 0{,}6$ cm/sec. Erstaunlich ist hier der große Unterschied gegen die anodische Geschwindigkeit.

Zusatz von Benzol (1 : 10) ergibt in sehr reinem Chlorbenzol eine Erhöhung der Geschwindigkeit von der Anode auf 1,0 cm/sec. Also dieselbe Erscheinung wie in Toluol, daß bei Strömung von der Anode die Geschwindigkeit mit zunehmender Leitfähigkeit wächst.

b) Benzol zeigt die gleichen Erscheinungen und ergibt für $-u_{1000}$ einen Wert von 0,65 cm/sec und für u_{1000} einen solchen von 0,45 cm/sec.

c) Glycerin ist sehr schwer zu beobachten, da es trotz zweimaliger Destillation immer noch wasserhaltig ist und sehr viel Gas und Wärme entwickelt. Ein ungefährer Wert für $-u_{1000}$ ist 0,3 cm/sec.

d) Destilliertes Wasser zeigt stark beiderseitige Strömung und ergibt für $-u_{1000}$ 0,8 cm/sec, doch liegt dieser Wert nicht genau fest.

e) Transformatorenöl, das in Vakuum destilliert war, ergibt eine deutliche Wellenfront nur bei Umpolen und eine Dauerströmung von der Anode, wie zu erwarten ist. Ungereinigtes Öl ist zu undurchsichtig und wurde deshalb nicht untersucht. Der Wert für die Geschwindigkeit der Wellenfront von der Anode bei einer Feldstärke von 1000 Volt/cm liegt ungefähr bei 0,2 cm/sec.

f) Hexan wurde in sehr reinem Zustande untersucht und bleibt selbst bei Feldstärken von 8 kV/cm vollkommen in Ruhe. Wird dagegen die Leitfähigkeit erhöht, so tritt wieder eine Strömung auf und zwar von der Kathode.

H. Strömungsgeschwindigkeit und Dipolmoment.

Auf Grund der Tatsache, daß Hexan, dessen Dipolmoment gleich Null ist, keine Bewegung bei den schon angegebenen Feldstärken zeigt, wurden die untersuchten Flüssigkeiten nach einem Zahlenwert (k) geordnet, der sich aus folgender Gleichung ergibt:

$$k = \frac{\mu}{\eta}$$

Wenn μ das Dipolmoment und η die Zähigkeit bedeutet, so erhält man für k einen Wert, der in einem gewissen Zusammenhang mit der kathodischen Geschwindigkeit steht, wie folgende aufschlußreiche Tabelle zeigt.

Flüssigkeit	Dipolmoment	Zähigkeit	k	$-u_{1000}$ cm/sec
Hexan	0	0,0032	0	0
Glycerin 86% 18° C	2,20	0,97	2,2	0,3
Benzol 25° C	0,20	0,006	33	0,65
	homogen			
Toluol 20° C	0,40	0,0058	68	0,7
Destilliertes Wasser	1,7	0,010	170	0,8
Chlorbenzol 25° C	1,52	0,0076	200	1,3

Es ergibt sich also die Tatsache, daß mit steigendem Wert von k auch die Geschwindigkeit der kathodischen Strömung wächst.

Flüssigkeiten, deren Dipolmoment auch noch Null ist, gibt es mehrere, doch sind sie entweder in den Mengen, wie sie für vorliegende Versuche notwendig waren, zu teuer oder es sind keine Dielektrica. Als Probe für den vollkommenen Stillstand der Flüssigkeit, wenn das Dipolmoment gleich Null ist, wurde Dibrombenzol para verwendet. Es ist bei normaler Temperatur fest, löst sich aber in Hexan. Eine so gebildete Lösung zeigte auch bei den schon angegebenen Feldstärken keine Bewegung, während ein elektrischer Strom immer vorhanden ist, gleichgültig, ob die Flüssigkeit strömt oder nicht.

I. Mechanische Strömung und Transport freier Ladung.

In den früher beschriebenen Versuchen wurde gezeigt, daß ein Zusammenhang zwischen mechanischer Strömung und elektrischem Strom besteht. Es müssen also in der Flüssigkeit Ladungen bewegt werden, die für die Größe des Stromes verantwortlich sind. Es soll nun gezeigt werden, ob und wie die bewegte Flüssigkeit freie Ladung mit sich führt. Die Anordnung ist in Fig. 21 dargestellt.

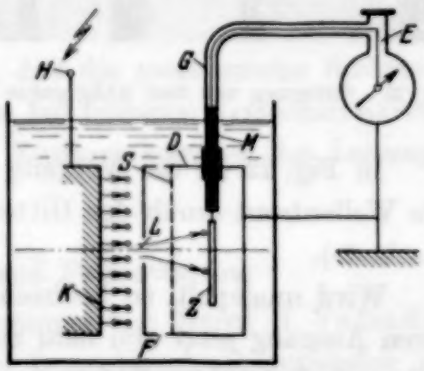


Fig. 21. Versuchsanordnung zum Nachweis von freier Ladung in der Flüssigkeit.

In dem Versuchsgefäß befinden sich zwei Elektroden, von denen die eine (K), die für alle früheren Versuche verwendete Form hatte, während

die andere als Faradayscher Käfig (*D*) ausgebildet war. Dieser Blechkasten hatte auf seiner Vorderseite eine kreisförmige Öffnung (*L*) und oben und unten eine Reihe von Löchern (*F*).

Wird an die Elektrode (*K*) eine negative Spannung (*H*) angelegt, während der Käfig (*D*) geerdet ist, so wird, wenn die Flüssigkeit Strömung von der Kathode zeigt, folgendes beobachtet: Die Wellenfront wandert in der angegebenen Pfeilrichtung und trifft auf die Elektrode (*D*), wobei ein Teil der Strömung durch die Öffnung (*L*) in den feldfreien Raum des Faradayschen Käfigs eintritt. Bleibt das Feld längere Zeit (2 bis 5 sec) angelegt, so schiebt sich die eintretende Schliere durch das Gitter (*S*) hindurch auf die Sonde (*Z*) und lädt diese auf. Diese Ladung gelangt dann auf der Leitung (*M*) zu dem Elektrometer (*E*). Damit mit Sicherheit fremde Ladungsträger von der Anordnung ferngehalten werden, ist die Leitung (*M*) bis zum Elektrometer mit einem geerdeten Schutzrohr (*G*) umgeben. Die Vorgänge in dem Faradayschen Käfig können in der Schlierenapparatur sehr gut verfolgt werden, wenn die beiden Seitenwände abgenommen sind.

Fig. 22. Strömung von der Kathode in den Käfig.

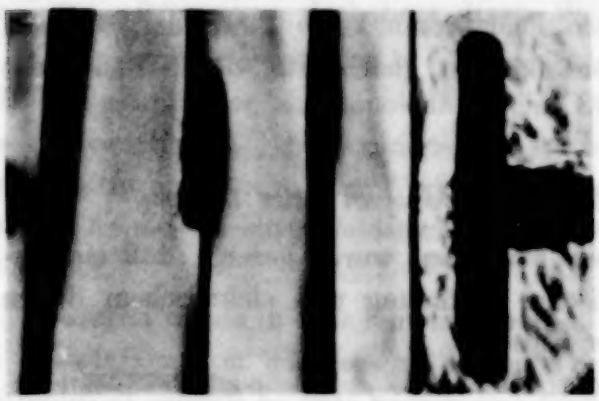


Fig. 23. Strömung von dem Käfig gegen die Elektrode.

In Fig. 22 ist der Vorgang in dem Zeitpunkte zu sehen, in welchem die Wellenfront durch das Gitter auf die Sonde trifft (rechte Elektrode ist Kathode).

Wird umgepolt, so beobachtet man folgendes: Die Strömung nimmt ihren Ausgang jetzt von dem zur Kathode gewordenen Käfig und bewegt sich auf die andere Elektrode zu. Der Innenraum des Kastens bleibt, wie Fig. 23 zeigt, fast vollkommen in Ruhe. Nur in der Nähe der kreis-

förmigen Öffnung ist auf der Innenseite des Käfigs eine kleine Einbuchtung des hellen Streifens zu sehen, die so zu erklären ist. Der starke Abstrom der Flüssigkeit von der Kastenelektrode würde unbedingt ein Nachströmen aus ihrem Inneren durch die Öffnung (L) zur Folge haben, wenn diese Flüssigkeitsmenge nicht die Möglichkeit hätte, durch die Öffnungen (F) einzudringen und durch das Loch (L) nach außen zu fließen. In Fig. 23 entsteht also diese Einbuchtung des hellen Streifens in der Nähe der kreisförmigen Öffnung durch die aus dem Kasten austretende Flüssigkeit. Das Gitter (S) hat die Aufgabe, diese kleinen Flüssigkeitsbewegungen von der Sonde fernzuhalten.

Zugleich mit diesen Versuchen wurde mit einer sehr empfindlichen Elektrometeranordnung, die in freundlicher Weise von Herrn A. Jodlbauer[1]) zur Verfügung gestellt wurde, die Ladung der Sonde beobachtet.

Es wurde folgendes festgestellt: Wird der Käfig zur Anode, so erhält man einen großen Ausschlag und zwar ungefähr in derselben Zeit, wie nach Beobachtungen in der Schlierenapparatur die Welle braucht, bis sie die Sonde erreicht hat. Es wird also nicht in dem gleichen Moment ein Ausschlag des Elektrometers beobachtet, in welchem die Spannung angelegt wird. Die Zeitkonstante des Elektrometers muß natürlich bekannt sein, um diesen Vorgang einwandfrei verfolgen zu können.

Wird umgepolt, so ist der Ausschlag nicht Null, sondern es stellt sich nur ein bedeutend kleinerer Wert ein als vorher. Die genauen Zahelnangaben sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Strömungsrichtung	Skalenteile		Spannung
	nach links	nach rechts	
Kasten ist Anode $d = 5$ mm . . .		150	5 kV
Kasten ist Kathode $d = 5$ „ . . .	30		5 „
Kasten ist Anode $d = 10$ „ . . .		100	5 „
Kasten ist Kathode $d = 10$ „ . . .	13		5 „

Es ist aus dieser Tabelle zu ersehen, daß die mechanische Strömung Ladung mit sich führt und somit, wie schon aus früheren Versuchen hervorgeht, einen ausschlaggebenden Anteil am Zustandekommen des Leitungsstromes haben muß.

K. Mechanische Strömung und Feldverzerrung.

a) Durch das freundliche Entgegenkommen von Herrn G. Vafiadis, der seine von ihm wesentlich verbesserte Doppelbrechungsapparatur zur

[1]) A. Jodlbauer, ZS. f. Phys. **92**, 116, 1934.

Verfügung stellte, ist es gelungen, einen Zusammenhang zwischen mechanischer Strömung und Feldverzerrung in Chlorbenzol zu finden.

Wird in der Schlierenapparatur eine Strömung von der Kathode festgestellt, so tritt in der Doppelbrechungsapparatur bei ungefähr gleicher Feldstärke eine starke Feldverzerrung an der Anode auf. Wird umgepolt, so können verschiedene Beobachtungen gemacht werden. Ändert sich die Strömungsrichtung sofort mit dem Umpolen, so baut sich auch in kürzester Zeit die maximale Feldverzerrung an der jetzt zur Anode gewordenen Elektrode auf. Strömt aber, wie in Chlorbenzol, das mit Äther versetzt war, mehrmals beobachtet wurde, die Flüssigkeit trotz Umpolung immer noch eine Zeitlang in gleicher Richtung weiter, so bleibt auch die Feldverzerrung an der jetzt zur Kathode gewordenen Elektrode so lange erhalten, bis sich die neue Strömungsrichtung endgültig eingestellt hat.

Wird bei Einschalten der Spannung in einem stark verunreinigten Chlorbenzol Strömung von beiden Seiten gleichzeitig festgestellt, so tritt ebenfalls die Feldverzerrung an beiden Elektroden gleichzeitig auf. Dieser Zustand ist natürlich nicht dauernd aufrecht zu erhalten, ebensowenig wie diese Art von Strömung längere Zeit bestehen kann. Die Bewegung geht dann über in die schon bekannte Dauerströmung von der Kathode und der maximale Feldanstieg erscheint an der Anode. In sehr reinem Chlorbenzol, Strömung von der Anode, wurde keine merkliche Feldverzerrung gefunden. Versuche in Toluol konnten infolge der kleinen Kerr-Konstante desselben nicht durchgeführt werden.

b) Dagegen ist es durch das Entgegenkommen des Herrn P. Jaeger[1]) gelungen, Versuche über den Zusammenhang zwischen Strömung und Raumladung in Bienenwachs festzustellen. In diesem Wachs, welches in einem besonderen, für die Schlierenapparatur geeigneten Gefäß in flüssigem Zustande gehalten wurde, konnte eine von der Kathode weggerichtete Bewegung beobachtet werden. Dieses Bienenwachs wurde dann mit einer von P. Jaeger entwickelten Methode auf die Ladungsverteilung hin untersucht, und die maximale Raumladung an der Anode gefunden. Ein weiterer Beweis dafür, daß mit der Strömung Ladungsträger bewegt werden, die sich vor der Anode anstauen.

Aus diesen beiden Versuchen geht hervor, daß ein Zusammenhang zwischen Strömungsrichtung und Feldverzerrung einerseits und Strömungsrichtung und Raumladungsverteilung andererseits bestehen muß.

---

[1]) Dissertation 1934.

L. Ionenbeweglichkeit.

Für die Geschwindigkeit der sich zwischen den Elektroden bewegenden Wellenfront wurden für die einzelnen Flüssigkeiten charakteristische Werte gefunden. Berücksichtigt man noch, daß diese Bewegung mit Ladungstransport, wie schon gezeigt wurde, verbunden ist, so liegt die Vermutung nahe, daß bei den beobachteten Vorgängen Ionen beteiligt sein müssen. Wenn auch die Wellenfront nicht als eine Ionenwolke aufgefaßt werden darf, so werden die Werte für die Ionenbeweglichkeit, die sich aus der Beobachtung der Welle ergeben, doch der Größenordnung nach den wahren Werten gleichkommen.

In Toluol, für welches der Wert $-u_{1000}$ am genauesten festliegt, ergibt sich dann eine Beweglichkeit der Kationen zu

$$-v = 7 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \Big/ \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}.$$

Da es sehr schwierig ist, in dielektrischen Flüssigkeiten direkt Ionenbeweglichkeiten[1]) zu messen, so wurde, um einen ungefähren Anhaltspunkt zu haben, eine rechnerische Methode von H. J. van der Bijl[2]) benutzt, die es ermöglicht, aus den physikalischen Daten einer Flüssigkeit die Beweglichkeit zu bestimmen.

Die Formel lautet:

$$v = \frac{1}{6\pi \cdot \eta} \sqrt[4]{\frac{12 \cdot \pi \cdot \sigma \cdot e^2 \cdot R \cdot T}{(K-1) \cdot n}}.$$

Werden in diese Gleichung die entsprechenden Werte für Toluol eingesetzt, so erhält man

$$-v = 3 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \Big/ \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}.$$

Der experimentelle gefundene Wert ist

$$-v = 7 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \Big/ \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}.$$

Was diese Werte betrifft, so liegt die Differenz noch in einer Größenordnung, die darauf schließen läßt, daß sich die Wellenfront annähernd mit derselben Geschwindigkeit ausbreitet, wie die Ionen. Über die Art derselben kann folgendes ausgesagt werden:

Die Versuche wurden in einer Flüssigkeit ausgeführt, die bei einer sehr geringen Feldstärke eine relativ große Leitfähigkeit besitzt, d. h. es

[1]) G. Jaffé, Ann. d. Phys. (4) **33**, 160, 1910. — [2]) H. J. van der Bijl, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 151, 1913.

müssen viele fremde Ionen vorhanden sein. Die Beweglichkeit dieser Ladungsträger wurde zu $7 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{sec}} / \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ bestimmt. Vergleicht man nun die Beweglichkeit von elektrolytischen Ionen, die sich in wässerigen Lösungen befinden, so erhält man Werte, die zwischen 10^{-4} bis $10^{-3} \frac{\text{cm}}{\text{sec}} / \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ [1]) liegen. Es ist somit die Möglichkeit gegeben, daß es sich um elektrolytische Ionen handelt, die in Toluol gelöst sind. Vergleichende Zahlenwerte für diese Kombination sind nicht da, weil bis jetzt Toluol als Solvenz noch nicht untersucht wurde.

M. Ursachen für die Bewegung in dielektrischen Flüssigkeiten.

Eine Flüssigkeit, die so beschaffen ist, daß sie bei Anlegen eines Feldes von der Kathode strömt, wird, wie die Versuche gezeigt haben, nur von negativen Ladungsträgern bewegt, während über die positiven keine näheren Angaben gemacht werden können. In sehr reiner Flüssigkeit dagegen wird die Bewegung nur von positiven Trägern verursacht, doch kann man hier behaupten, daß die bei der verunreinigten Flüssigkeit vorhandenen negativen Träger durch Destillieren beseitigt worden sind, was aber nicht ausschließt, daß auch noch negative Träger, aber in bezug auf die Flüssigkeitsströmung von anderer Beschaffenheit wie die früheren, vorhanden sind.

Zu dieser Vorstellung stehen die Versuche mit Hexan in Widerspruch, da dieses keine Bewegung zeigt, obwohl Ionen vorhanden sein müssen (elektrischer Strom). Vergleicht man noch die Tabelle, die den Zusammenhang zwischen k und $-u_{1000}$ veranschaulicht, so ist der Einfluß des Dipolmoments auf die Bewegung unverkennbar.

Fig. 24. Anlagerung von Dipolen an ein Ion.

Berechnet man die Kräfte, die auf ein Ion oder Dipol in einem elektrischen Felde mit starker Verzerrung wirken, so ergibt sich die Tatsache, daß die Kraftwirkung auf ein Dipol praktisch Null ist gegen die Kraftwirkung auf ein Ion.

Es ist somit klar, daß für den Flüssigkeitstransport nur die Ionen in Frage kommen können, während der Anteil der Dipole verschwindend ist. Wird berücksichtigt, daß Ionen und Dipol nicht in ein und derselben Flüssigkeit auf die Dauer getrennt bleiben, sondern daß sich die Dipole an das Ion nach Fig. 24 anlagern (Solvatation), so wird der Einfluß des Dipolmomentes verständlich.

---

[1]) P. Walden, Handb. d. allg. Chemie, Leitvermögen der Lösungen. 1924.

Ein solches System ist wie ein Ladungsträger nach außen elektrisch wirksam, aber durch die Anlagerung der Dipole bedeutend größer als ein Ion. Es muß deshalb angenommen werden, daß in einer *dipolfreien* Flüssigkeit sich die Ladungsträger durch die Flüssigkeit hindurch bewegen, ohne diese *wesentlich* mitzunehmen, während in Dipolflüssigkeiten die Ionen durch Solvatation so vergrößert werden, daß durch mechanische Reibung eine Bewegung zustande kommt.

Im Gegensatz dazu steht die Tatsache, daß mit zunehmendem Dipolmoment bei konstanter Zähigkeit (siehe Tabelle S. 785) die Geschwindigkeit der Wellenfront steigt, während man vielmehr annehmen sollte, daß gerade durch die Vergrößerung der Komplexe, die identisch mit der Größe des Dipolmomentes ist, die Geschwindigkeit durch Erhöhung der Reibung sinkt. Zur Klärung dieses Widerspruches soll folgende Hilfsvorstellung benutzt werden.

Die Wellenfront wird als Gitter aufgefaßt, dessen Knotenpunkte durch die jeweiligen Ladungsträger dargestellt werden sollen. Sind nur Ionen vorhanden, also Dipolmoment $\mu = 0$, so bewegt sich das Gitter durch die Flüssigkeit, ohne dieselbe wesentlich mitzunehmen. Werden aber die Maschen kleiner, d. h. die Ladungsträger werden durch Solvatation größer, so wird die Geschwindigkeitsdifferenz zwischen Gitter und Flüssigkeit immer kleiner, bis der Grenzfall erreicht wird, in dem sich eine geschlossene Fläche durch die Flüssigkeit bewegt. Wie groß dieser Schlupf ist, kann für die vorliegenden Versuche nicht angegeben werden, doch da sich die beobachteten Ionenbeweglichkeiten in der üblichen Größenordnung bewegen, so ergibt die Geschwindigkeit der Wellenfront auch die Geschwindigkeit der Ionen ziemlich genau wieder. An dieser Stelle soll nochmals erwähnt werden, daß durch die Wellenfront nicht die Ionen selbst beobachtet werden, sondern nur ihre sekundäre Wirkung messend verfolgt wird.

Die Flüssigkeitsbewegung ist nur ein Indikator für die Vorgänge im Innern derselben. Bewegen sich die Ladungsträger mit einer bestimmten Geschwindigkeit und nehmen die Flüssigkeit infolge geringer Reibung nur wenig mit, so wird bei Vergrößerung der Komplexe die Geschwindigkeit der Strömung steigen, auch wenn die der Träger durch die Vergrößerung der Reibung langsamer geworden ist. Es ist also wohl möglich, daß mit steigendem Dipolmoment auch die Geschwindigkeit steigt, wenn man berücksichtigt, daß die Trägerbewegung die primäre und die Flüssigkeitsströmung die sekundäre Erscheinung ist.

Auf Grund dieser Überlegungen ist wohl einzusehen, daß auf eine Dipolflüssigkeit Kräfte einwirken können, aber ungeklärt ist noch der Beginn der Bewegung und die Dauerströmung.

Es muß deshalb angenommen werden, daß in einer Flüssigkeit an der Trennfläche Elektrode—Flüssigkeit infolge des Doppelschichtfeldes die Konzentration der durch Solvatation gebildeten Komplexe größer sein muß als im Elektrodenzwischenraum. Wird Spannung angelegt, so wandern diese Schichten ab oder werden zurückgehalten, je nach der Polarität und setzen dadurch die Flüssigkeit in Bewegung. Diese Strömung müßte dann zum Stillstand kommen, wenn die negativen Ladungsträger an der Anode und die positiven an der Kathode angelangt sind. Daß dem nicht so ist, haben die früher beschriebenen Versuche schon ergeben.

Es ist deshalb anzunehmen, daß auch für die Dauerströmung in reinen Flüssigkeiten die Elektroden selbst verantwortlich zu machen sind. Die Ladungsträger, die sich an der einen Elektrode bilden, werden durch das elektrische Feld an die andere getrieben, geben dort ihre Ladung langsam oder rasch ab (siehe Feldverzerrung!) und nehmen die Flüssigkeit dabei mit.

Zusammenfassung.

Für die Untersuchung der durch elektrische Felder bewegten dielektrischen Flüssigkeiten ist die Toeplersche Schlierenmethode benutzt worden, die durch Erzeugung eines künstlichen Temperaturgefälles innerhalb des Versuchsgefäßes für vorliegende Versuche besonders empfindlich gemacht wurde.

Die Hauptversuche sind in Toluol, das die Erscheinungen am besten erkennen ließ, ausgeführt worden. Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenstellen:

1. Die durch Abkühlung der Elektroden sichtbar gemachten Strömungen haben fast durchwegs ihren Ursprung an den Elektrodenoberflächen.

2. Die Strömung selbst entsteht durch Wanderung einer Wellenfront, die sich parallel zu den Elektroden verschiebt.

3. Es werden drei verschiedene Bewegungsrichtungen bei Anlegen von Gleichspannung festgestellt:

a) Strömung von Kathode, wenn $\lambda = 10^{-9}$ bis $10^{-11}\,\Omega^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$.

b) Strömung von Anode, wenn $\lambda = 10^{-13}$ bis $10^{-15}\,\Omega^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$.

c) Strömung von Kathode und Anode gleichzeitig, wenn $\lambda = 10^{-6}$ bis $10^{-9}\,\Omega^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$.

Der Fall c) wird nur bei erstmaligem Einschalten oder bei Umpolen beobachtet. Wird die Spannung längere Zeit an der Flüssigkeit gelassen, so bewegt sie sich nur von der Kathode, aber niemals dauernd von beiden Elektroden zugleich.

4. Es werden verschieden gestaltete Wellenfronten festgestellt, ohne aber einen Zusammenhang mit der Versuchsanordnung zu finden.

5. Mit Hilfe eines Kinoapparates wird die Geschwindigkeit der sich zwischen den Elektroden bewegenden Welle experimentell bestimmt. Es ergibt sich für kathodische Strömung Proportionalität mit der Feldstärke und Unabhängigkeit von Elektrodenmaterial und Leitfähigkeit (konstanter Elektrodenabstand). Für die Geschwindigkeit bei einer Feldstärke von 1000 Volt/cm wird der Wert von 0,7 cm/sec gefunden.

Die Geschwindigkeit der Wellenfront bei anodischer Bewegung ist ebenfalls der Feldstärke proportional, zeigt aber Abhängigkeit von Leitfähigkeit und Elektrodenmaterial.

6. Es wird gezeigt, daß in reinem Toluol sowohl anodische als auch kathodische Strömung durch Behandlung der Elektroden erzwungen werden kann. Sehr saubere, von ihrer Wasserhaut befreite Elektroden ergeben Strömung von der Anode, während mit Wasser oder Öl verunreinigte Elektroden Strömung von der Kathode ergeben.

7. Vergleichende Messungen zwischen elektrischem Strom und Richtung der mechanischen Strömung ergeben folgenden Zusammenhang:

Kathodische Strömung → großer Strom.
Anodische Strömung → kleiner Strom.

Es gelingt auf Grund dieser Zusammenstellung in ein und derselben Flüssigkeit nur durch entsprechende Behandlung der Elektroden verschiedene Leitfähigkeiten zu messen.

8. Es wird ein Gleichrichtereffekt bei symmetrischer Elektrodenanordnung festgestellt. Werden nämlich die Elektroden so behandelt, daß die eine nur kathodische Strömung und die andere nur anodische Strömung erzeugt, so ergibt sich einmal ein großer Strom, wenn im Sinne der Strömung, das andere Mal ein kleiner Strom, wenn entgegengesetzt der Strömungsrichtung Spannung angelegt wird. Bei großer Leitfähigkeit der Flüssigkeit verschwindet der Effekt.

9. In einer Gegenüberstellung der Elektrodenbehandlung einerseits und Strom, Durchschlagsfestigkeit und Strömungsrichtung andererseits, ergibt sich bei Berücksichtigung früherer Arbeiten die Tatsache, daß Elektroden, die sehr rein und von ihrer Wasserhaut befreit sind in reinen Flüssigkeiten den geringsten Strom, die größte Durchschlagsfestigkeit und eine anodische Strömung erzeugen.

10. Es werden einige Sonderfälle der mechanischen Strömung beobachtet, ohne aber für das absonderliche Verhalten derselben einen Zusammenhang mit der Versuchsanordnung geben zu können.

11. Es wird mit Hilfe von einem Versuch in einem abgeschlossenen Flüssigkeitsvolumen gezeigt, daß die beobachtete Welle, solange sie sich zwischen den Elektroden bewegt, die Flüssigkeit als Ganzes mechanisch nicht mitnimmt.

12. Versuche bei Wechselspannung ergeben bei Niederfrequenz folgende Erscheinungen: Zeigt die Flüssigkeit z. B. kathodische Strömung, so sendet diejenige Elektrode, die gerade zur Kathode wird, eine Wellenfront aus, und zwar so lange, als die negative Spannungswelle dauert. Wird diese Elektrode zur Anode, so verschwindet die Welle und es entsteht eine neue an der anderen Elektrode, die jetzt zur Kathode geworden ist. Dieses Entstehen und Vergehen an der Elektrodenoberfläche geschieht im Rhythmus der angelegten Spannung.

13. Mit Hilfe einer Schrägbeleuchtung wird die Oberfläche der strömenden Flüssigkeit untersucht. Bei großen Elektrodenabständen und Berührung der Flüssigkeitsoberfläche mit den Elektrodenkuppen läßt sich die Strömungsrichtung durch die Verschiedenheit der bei dieser Anordnung entstehenden Kreise sichtbar machen.

14. Es werden auch andere Flüssigkeiten untersucht und die anodische oder kathodische Geschwindigkeit, soweit möglich, bestimmt. Die Werte schwanken zwischen 0,3 bis 1,3 cm/sec bei Strömung von der Kathode und einer Feldstärke von 1000 Volt/cm.

15. Hexan, das in reinem Zustande ($\lambda = 10^{-15}\,\Omega^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$) untersucht wurde, ergibt auch bei hohen Feldern (6 bis 8 kV/cm) keine sichtbare Strömung. Wird die Flüssigkeit dagegen verunreinigt, so ergibt sich wieder eine Strömung von der Kathode.

16. In einer Tabelle wird der Zusammenhang zwischen Art der Flüssigkeit, Dipolmoment, Zähigkeit, einem Zahlenwert k, der sich aus μ/η ergibt, und der kathodischen Geschwindigkeit gegeben. Es ergibt sich die Tatsache, daß bei konstanter Zähigkeit die Geschwindigkeit mit zunehmendem Dipolmoment wächst.

17. In einer Anordnung, die aus einer Sonde in einem Faradayschen Käfig besteht, wird der Nachweis erbracht, daß die strömende Flüssigkeit freie Ladung mit sich führt.

18. Es wird in Chlorbenzol mit Hilfe einer Doppelbrechungsapparatur ein Zusammenhang zwischen Strömungsrichtung und Feldverzerrung gefunden, wenn kathodische Strömung besteht. Der maximale Feldanstieg wird immer an der Anode gefunden, also an der Elektrode, auf die die Flüssigkeit bei ihrer Bewegung auftrifft.

19. In Toluol wird für die Ionenbeweglichkeit der Kationen ein experimenteller Wert von

$$-v = 7 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \Big/ \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$$

gefunden, während der nach einer Methode von van der Biyl errechnete Wert

$$-v = 3 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \Big/ \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$$

ergibt. Da die elektrolytische Beweglichkeit zwischen 10^{-4} bis $10^{-3} \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \Big/ \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ liegt, wird vermutet, daß bei vorliegenden Versuchen die Bewegung der elektrolytischen Ionen beobachtet wird.

20. Für die Ursache der Bewegung in dielektrischen Flüssigkeiten wird das Vorhandensein von Dipolen verantwortlich gemacht, obwohl sich aus einer vergleichenden Rechnung ergibt, daß die Kraftwirkung auf 1 Ion wesentlich größer ist, als auf 1 Dipol. Dieser Widerspruch wird damit geklärt, daß die Behauptung aufgestellt wird, Ionen für sich allein sind nicht in der Lage, die Flüssigkeit mitzunehmen, da ihr Durchmesser zu klein ist. Lagern sich aber Dipole an dieselben an, so wird der Durchmesser dieser Komplexe durch eine solche Solvatation so vergrößert, daß jetzt eine mechanische Kraft auf die Flüssigkeit übertragen wird. Die Tatsache, daß mit zunehmendem Dipolmoment, d. h. Vergrößerung der Ladungsträger, auch die Geschwindigkeit wächst, wird mit der Vorstellung eines bewegten Gitters erklärt.

21. Für den Beginn der Bewegung und die Richtung der Strömung wird das Doppelschichtfeld zwischen Elektrode und Flüssigkeit verantwortlich gemacht.

22. Die Dauerströmung wird damit erklärt, daß die sich dauernd neu an der einen Elektrode bildenden Ladungsträger auf ihrem Wege durch die Flüssigkeit, dieselbe mitnehmen.

Diese Untersuchung wurde im Elektrophysikalischen Laboratorium der Technischen Hochschule München ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr.-Ing. W. O. Schumann für die Anregung vorliegender Arbeit und die Förderung derselben meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Außerdem danke ich auch bestens der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die die für die Untersuchung verwendeten Instrumente zur Verfügung gestellt hat.

Zur Theorie des Lithiumbromidkristalls mit Berücksichtigung der Polarisationseffekte.

Von **Paul Gombás** in Budapest.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 8. November 1934.)

Es werden die wichtigsten Konstanten des LiBr-Kristalls, und zwar die Gitterkonstante, Gitterenergie, Kompressibilität und die ultrarote Eigenfrequenz berechnet. Die Elektronenwolke des Br^--Ions ziehen wir statistisch in Betracht, nach der von W. Lenz und H. Jensen angegebenen approximativen Lösung der Thomas-Fermischen Gleichung, die Elektronendichte des Li^+ stellen wir mit Hilfe der Eigenfunktionen dar. Zur Berechnung der Wechselwirkung der Ionen benutzen wir die von H. Jensen hergeleiteten Energieterme. Außerdem wird auch die von der konstanten Ionenladung herrührende Polarisationsenergie und die van der Waalssche Energie berücksichtigt. Zur Berechnung der Polarisationsenergie im Falle kleiner Kationen wird ein neues Verfahren entwickelt. Die berechneten Konstanten stimmen mit den experimentell gefundenen gut überein. Am besten ist die Übereinstimmung bei der Gitterkonstante; der Unterschied beträgt hier nur 0,2%. Es wird noch die Stabilität des LiBr-Kristalls im Steinsalz- und im CsCl-Typus untersucht. Der Steinsalztypus erweist sich im Einklang mit dem experimentellen Befund als stabiler. Es werden keine willkürlichen Konstanten benutzt.

Einleitung. Die wellenmechanische Behandlung von Kristallproblemen ist eine noch kaum gelöste Frage. Die erste Arbeit zur wellenmechanischen Lösung von Kristallproblemen stammt von H. Brück[1]), hier wurden aber noch empirische Konstanten in die Rechnungen einbezogen. Eine exakte wellenmechanische Berechnung der Gitterkonstante und der Gitterenergie gelang nur beim LiH, beim einfachsten Kristallproblem, E. A. Hylleraas[2]). Dies ist auch die erste Berechnung, bei der keine empirischen Konstanten zu Hilfe genommen wurden. Bei solchen Kristallen aber, welche aus elektronenreichen Ionen aufgebaut sind, konnte man wegen der mathematischen Schwierigkeiten eine strenge wellenmechanische Behandlung des Problems nicht durchführen. Die Schwierigkeit besteht darin, daß man bei Mehrelektronenproblemen die Eigenfunktionen bzw. die Elektronenverteilung nicht exakt kennt. Zur angenäherten Bestimmung der Elektronenverteilung elektronenreicher Atome oder Ionen bieten sich zwei Wege, entweder die Hartreesche oder die statistische Methode. Da man aber mit der Hartreeschen Methode für die Elektronenverteilung keine analytischen Funktionen, sondern nur numerische Tabellen erhält, eignet sich diese für die obengenannten Probleme wegen der äußerst mühsamen numerischen Rechnungen

[1]) H. Brück, ZS. f. Phys. **51**, 707, 1928. — [2]) E. A. Hylleraas, ebenda **63**, 771, 1930.

weniger gut. Es bleibt also die statistische Methode, und zwar in der von W. Lenz und H. Jensen angegebenen Form[1]). Die Fermische Lösung der Thomas-Fermischen Gleichung ist bei Kristallproblemen nicht gut zu gebrauchen, denn die Elektronendichte fällt hier in den äußeren Gebieten des Atoms oder Ions, auf welche es hier gerade ankommt, zu langsam auf Null ab. Außerdem kann man negative Ionen nach der Fermischen Methode nicht behandeln. Durch das Lenz-Jensensche Verfahren kann man aber positive und negative Ionen zugleich fassen, außerdem fällt hier auch die Elektronendichte in den äußeren Gebieten exponentiell ab. Wie Jensen im Falle des RbBr zeigte (l. c.), kann man diese Methode auf Kristallprobleme gut anwenden. Auch für das KCl erhält man, wie Th. Neugebauer und Verfasser zeigten[2]), recht gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund, wenn man die Polarisationsenergie und die van der Waalssche Energie hinzunimmt.

Bei den mit dieser Methode bis jetzt behandelten Kristallen, bei RbBr und bei KCl, haben die Elektronenwolken des Anions und des Kations angenähert gleiche Dimensionen. Wir befassen uns hier mit dem LiBr, also mit einem solchen Kristall, welcher ebenfalls im Steinsalztypus kristallisiert, bei dem aber das Kation gegen das Anion sehr klein ist. Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Gitterkonstante, Gitterenergie, Kompressibilität und die ultrarote Eigenfrequenz des LiBr-Kristalls mit Berücksichtigung der Polarisationsenergie und der van der Waalsschen Energie zu berechnen. Zur Berechnung der Polarisationsenergie im Falle kleiner Kationen geben wir ein neues Verfahren an. Außerdem untersuchen wir die Stabilität des LiBr-Kristalls im Steinsalz- und im CsCl-Typus.

§ 1. Zunächst wollen wir die Elektronenverteilung der Ionen, welche unseren Betrachtungen zugrunde liegen, angeben. Die Elektronenverteilung des Li^+-Ions stellen wir mit Hilfe der Eigenfunktionen von E. A. Hylleraas (l. c.) wellenmechanisch dar. Die Eigenfunktion des Li^+ im Grundzustand ist in erster Näherung

$$\eta(r^{(1)}, r^{(2)}) = \chi(r^{(1)}) \cdot \chi(r^{(2)}),$$

$$\chi(r^{(i)}) = \frac{Z_{\text{eff}}^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{a_{\text{H}}^{3/2}} e^{-Z_{\text{eff}}\left(\frac{r^{(i)}}{a_{\text{H}}}\right)}$$

$$(i = 1,2).$$

[1]) W. Lenz, ZS. f. Phys. **77**, 713, 1932; H. Jensen, ebenda, S. 722. — [2]) Th. Neugebauer u. P. Gombás, ebenda **89**, 480, 1934. Im folgenden l. c. 1 zitiert.

$r^{(1)}$ und $r^{(2)}$ bedeuten die Entfernung der beiden Elektronen vom Kern. Z_{eff} ist eine effektive Kernladungszahl, welche mit der Kernladungszahl Z_1 in folgendem Zusammenhang steht:

$$Z_{\text{eff}} = Z_1 - \tfrac{5}{16} = \tfrac{43}{16};$$

a_{H} ist der erste Bohrsche Wasserstoffradius.

Mit den Eigenfunktionen läßt sich die Elektronendichte des Li^+ folgendermaßen darstellen:

$$-\frac{\Delta\,\varphi_1(r_1)}{4\pi} = -2\,\varepsilon\,\chi(r_1)\,\chi^*(r_1) = -\frac{2}{\pi}\left(\frac{43}{16}\right)^3 e^{-\frac{43}{8}\left(\frac{r_1}{a_{\text{H}}}\right)}\frac{\varepsilon}{a_{\text{H}}^3},$$

woraus man erhält

$$\Delta\,\varphi_1(r_1) = \left(\frac{43}{8}\right)^3 e^{-\frac{43}{8}\left(\frac{r_1}{a_{\text{H}}}\right)}\frac{\varepsilon}{a_{\text{H}}^3}; \tag{1}$$

r_1 ist die Entfernung vom Kern des Li^+, ε bedeutet die Elementarladung.

Durch Lösung der Gleichung (1) erhält man das Potential φ_1 der Elektronenwolke des Li^+ folgendermaßen:

$$\varphi_1(r_1) = -\frac{N_1\,\varepsilon}{r_1}\,(1 - g_1(r_1)), \quad \text{wo } g_1(r_1) = e^{-\frac{43}{8}\left(\frac{r_1}{a_{\text{H}}}\right)}\left(1 + \frac{43}{16}\left(\frac{r_1}{a_{\text{H}}}\right)\right) \tag{2}$$

ist. N_1 bedeutet die Zahl der Elektronen des Li^+-Ions, also ist $N_1 = 2$.

Die Elektronendichte des Br^--Ions ziehen wir statistisch in Betracht nach der Methode von Lenz und Jensen. Bezüglich dieser Methode verweisen wir auf die Originalarbeit (l. c.). Da wir aber im folgenden noch öfter die Elektronendichte des Br^--Ions, $-\frac{\Delta\varphi_2(r_2)}{4\pi}$, benötigen, geben wir diese nebst φ_2 kurz an.

$$\Delta\,\varphi_2(r_2) = \frac{N_2\,\varepsilon}{P_0\,\lambda^3}\,\frac{e^{-\sqrt{\frac{r_2}{\lambda}}}}{\left(\frac{r_2}{\lambda}\right)^{3/2}}\left(1 + c_1\sqrt{\frac{r_2}{\lambda}}\right)^3; \tag{3}$$

r_2 ist der Abstand eines Punktes vom Kern des Br^--Ions, N_2 bedeutet die Zahl der Elektronen des Ions, $N_2 = 36$. Die Konstanten λ und c_1 werden durch die Minimumsforderung der Energie festgelegt. Für Br^- ist

$$\frac{1}{\lambda} = 10{,}33\,\frac{Z_2^{1/3}}{a_{\text{H}}},\quad c_1 = 0{,}254.$$

Z_2 bedeutet die Kernladungszahl des Br, P_0 ist das Polynom

$$P_0 = 4\,(1 + 9\,c_1 + 36\,c_1^2 + 60\,c_1^3).$$

Für das Potential der Elektronenwolke des Br^- erhält man nach Jensen

$$\varphi_2(r_2) = -\frac{N_2\varepsilon}{r_2}(1 - g_2(r_2)) \quad \text{mit} \quad g_2(r_2) = e^{-\sqrt{\frac{r_2}{\lambda}}} \sum_{\mu=0}^{4} a_\mu \left(\frac{r_2}{\lambda}\right)^{\mu/2}.$$

Die Koeffizienten a_μ werden durch c_1 bestimmt.

Zur Berechnung der Gitterenergie des LiBr-Kristalls im Steinsalztypus gehen wir von der Wechselwirkungsenergie zweier Ionen aus. Die von Jensen hergeleiteten Energieterme dieser Wechselwirkung sind folgende:

$$U_C(\delta) = \frac{\varepsilon^2}{\delta}[Z_1 Z_2 - (Z_1 N_2 + Z_2 N_1) + N_1 N_2],$$

$$U_K^{(1,2)}(\delta) = \frac{\varepsilon^2}{\delta}[Z_1 N_2 g_2(\delta) + Z_2 N_1 g_1(\delta)],$$

$$U_E^{(1,2)}(\delta) = -\frac{\varepsilon^2}{\delta} N_1 N_2 \left[g_2(\delta) + \delta \int \frac{d\tau}{4\pi} \frac{g_1(r_1)}{r_1} \frac{\Delta\varphi_2(r_2)}{N_2\varepsilon}\right],$$

$$U_F^{(1,2)}(\delta) = \frac{3}{5}\left(\frac{3\pi}{8\sqrt{2}}\right)^{2/3} \varepsilon^{1/3} a_H \int \frac{d\tau}{4\pi} \{[\Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2]^{5/3} - [(\Delta\varphi_1)^{5/3} + (\Delta\varphi_2)^{5/3}]\}.$$

δ bedeutet den Abstand der Kerne, $d\tau$ das Volumenelement. Der Index 1 bezieht sich auf das Li^+-, der Index 2 auf das Br^--Ion [1]). Die Bedeutung der Energieterme ist folgende: U_C ist die Coulomb-Energie der beiden Ionen, $U_K^{(1,2)} + U_E^{(1,2)}$ gibt den klassischen Energieanteil der Wechselwirkung, welcher durch das Eindringen der Kerne in die Elektronenhüllen und durch die Überdeckung der Elektronenwolken entsteht. $U_F^{(1,2)}$ ist die kinetische Energieänderung des Elektronengases, also der nichtklassische Energieanteil [2]). $U_K^{(1,2)} + U_E^{(1,2)} + U_F^{(1,2)}$ ist also der Teil der Wechselwirkungsenergie, welcher durch die Ausdehnung der Elektronenwolken bedingt ist. Wir führen der Kürze halber folgende Bezeichnung ein:

$$U_K^{(1,2)}(\delta) + U_E^{(1,2)}(\delta) + U_F^{(1,2)}(\delta) = U_S^{(1,2)}(\delta).$$

Die Gitterenergie im Steinsalztypus kann man in erster Näherung einfach aus diesen Energietermen berechnen. Die Coulomb-Energie im

---

[1]) Mit den oberen Indizes (1, 2) wollen wir andeuten, daß es sich um die Wechselwirkung der mit 1 und 2 bezeichneten Ionen handelt. Analoge Bedeutung hat die weiter unten vorkommende Bezeichnung (1, 1) und (2, 2). —
[2]) Die numerische Berechnung dieser Energieterme wurde vom Verfasser an einer anderen Stelle (Matematikai és Fizikai Lapok, Budapest **41**, 55, 1934) ausführlich besprochen. Da aber in der ZS. f. Phys. Berechnungen nach der Lenz-Jensenschen Methode schon veröffentlicht wurden, ist es unwichtig, daß diese Arbeit an einer schwer zugänglichen Stelle erschien.

Steinsalztypus, bezogen auf ein Ionenpaar, ist nach E. Madelung und P. P. Ewald $-\frac{1{,}7476\,\varepsilon^2}{\delta}$. Dieser Energie hat man noch die durch die Ausdehnung der Elektronenwolken bedingte Energie hinzuzufügen, welche für die sechs unmittelbaren Nachbarn eines Ions, wie Jensen gezeigt hat (l. c.), $6\,U_S^{(1,2)}(\delta)$ beträgt, wo δ den kleinsten Abstand zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen, also die Hälfte der Gitterkonstante bedeutet. Falls die Ionen angenähert gleiche Dimensionen haben, kann man sich mit diesen Energieanteilen begnügen. In unserem Falle aber, wo das Kation gegen das Anion sehr klein ist, muß man noch die entlang den Flächendiagonalen in der Entfernung $\sqrt{2}\,\delta$ liegenden zwölf gleichartigen Ionen mit in Betracht ziehen. Bei der Berechnung dieses Energieanteils kann man aber die Wechselwirkung der Li^+-Ionen vernachlässigen, denn diese ist in den für uns wichtigen Gebieten ($\delta = 5\,a_H$ bis $6\,a_H$) von ganz untergeordneter Größenordnung. Es bleibt also nur die Wechselwirkungsenergie der zwölf Br^--Ionen, mit einem herausgegriffenen Br^--Ion, welche folgende ist[1]):

$$6\,U_S^{(2,2)}(\sqrt{2}\,\delta) = 6\left[U_K^{(2,2)}(\sqrt{2}\,\delta) + U_E^{(2,2)}(\sqrt{2}\,\delta) + U_F^{(2,2)}(\sqrt{2}\,\delta)\right].$$

Die von den übrigen Ionen herrührende Energie erweist sich in unserem Falle als ganz unbedeutend. Zu diesen Energieanteilen müssen wir noch in zweiter Näherung die von der konstanten Ionenladung herrührende Polarisationsenergie U_P und die van der Waalssche Energie U_W hinzunehmen. Die gesamte Energie pro Ionenpaar, U, ist also

$$U = -\frac{1{,}7476\,\varepsilon^2}{\delta} + 6\,U_S^{(1,2)}(\delta) + 6\,U_S^{(2,2)}(\sqrt{2}\,\delta) + U_P + U_W. \qquad (4)$$

Bei der Berechnung von $U_S^{(1,2)}(\delta)$ entstehen wegen der sehr stark kontrahierten Elektronenwolke des Li^+-Ions einige Vereinfachungen. Erstens kann man in $U_K^{(1,2)}(\delta)$ das Glied $Z_2 N_1 g_1(\delta)$ neben $Z_1 N_2 g_2(\delta)$ vernachlässigen, denn $g_1(\delta)$ ist in den äußeren Gebieten im Verhältnis zu $g_2(\delta)$ verschwindend klein. Zweitens erweist sich das in $U_E^{(1,2)}(\delta)$ vorkommende Integral

$$\delta \int \frac{d\tau}{4\pi}\,\frac{g_1(r_1)}{r_1}\,\frac{\Delta\,\varphi_2(r_2)}{N_2\,\varepsilon},$$

[1]) Daß die aus der Ausdehnung der Elektronenwolken stammende Wechselwirkungsenergie zweier Br^--Ionen $U_S^{(2,2)}(\sqrt{2}\,\delta)$ statt 12 nur mit 6 multipliziert wird, hat seinen Grund darin, daß man, um die doppelte Zählung der Ionenpaare zu umgehen, die gesamte Wechselwirkungsenergie noch durch 2 dividieren muß.

welches man leicht roh abschätzen kann (siehe Anhang 1), im Verhältnis zu $g_2(\delta)$ als klein, so, daß man es neben diesem vernachlässigen kann. All dies bedeutet, daß man bei der Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie eines Li^+- und eines Br^--Ions das Li^+ durch ein Proton ersetzen kann. Wir wollen aber hervorheben, daß sich dies nur auf die elektrostatische Wechselwirkungsenergie bezieht, nicht aber auf $U_P^{(1,2)}(\delta)$, welcher Term den nichtklassischen Energieanteil der Wechselwirkung liefert. Drittens kann man, da $\Delta\varphi_1$ mit wachsendem r_1 äußerst schnell auf Null abfällt, auch bei der Berechnung von $U_P^{(1,2)}(\delta)$ einige Vereinfachungen durchführen (siehe Anhang 2). All dies gilt natürlich nur für $U_S^{(1,2)}(\delta)$, nicht aber für $U_S^{(2,2)}(\sqrt{2}\,\delta)$, dessen Berechnung ziemlich mühsam ist, weil dort die Auswertung zweier Integrale nur numerisch durchführbar ist.

§ 2. Die Berechnung der von der konstanten Ionenladung herrührenden Polarisationsenergie wurde von Th. Neugebauer und dem Verfasser in einer früheren Arbeit durchgeführt[1]) und außerdem von Neugebauer in einer anderen Arbeit nochmals diskutiert[2]). Im folgenden schließen wir uns diesen Arbeiten an. Wir gehen von der wellenmechanischen Störungsenergie zweiter Ordnung aus und gebrauchen dieselbe Umformung wie in l. c. 1.

$$W_P = -\sum_{s'}{}' \frac{|H_1(ss')|^2}{h\nu(s's)} = -\frac{H_1^2(ss) - |H_1(ss)|^2}{h\bar{\nu}}, \tag{5}$$

wo

$$H_1(ss') = \int \psi_s\, \varepsilon V \psi_{s'}^*\, \mathrm{d}\tau, \quad H_1(ss) = \int \psi_s\, \varepsilon V \psi_s^*\, \mathrm{d}\tau = \int V \Delta\varphi \frac{\mathrm{d}\tau}{4\pi}$$

und

$$H_1^2(ss) = \int \psi_s\, \varepsilon^2 V^2 \psi_s^*\, \mathrm{d}\tau = \int \varepsilon V^2 \Delta\varphi \frac{\mathrm{d}\tau}{4\pi}$$

ist[3]). V bezeichnet die Störungsfunktion, $\bar{\nu}$ bedeutet einen Mittelwert der Frequenzen $\nu(s's)$, welchen wir ganz ähnlich wie in l. c. 1 durch folgende Überlegungen bestimmen. Für die Polarisierbarkeit α gilt nach einer ganz analogen Umformung wie oben

$$\alpha = \sum_{s'}{}' 2\frac{|P(ss')|^2}{h\nu(s's)} = 2\frac{P^2(ss) - |P(ss)|^2}{h\bar{\nu}}, \tag{6}$$

---

[1]) Th. Neugebauer u. P. Gombás, l. c. 1. — [2]) Th. Neugebauer, ZS. f. Phys. **90**, 693, 1934. Im folgenden l. c. 2 zitiert. — [3]) Man müßte für V eigentlich die Summe der auf die einzelnen Elektronen bezogenen Störungsfunktionen, also $\sum_k V_k$ setzen. Bei $H_1^2(ss)$ müßte man dann $(\sum_k V_k)^2$, bei $H_1(ss)$ $\sum_k V_k$ nach den in den Elektronenkoordinaten symmetrischen Eigenfunktionen mitteln. Man beweist aber leicht, daß dies ebenfalls wesentlich zum obigen Resultat führen würde. Dasselbe gilt auch für die weiter unten vorkommenden $P^2(ss)$-Matrizenelemente.

wo

$$P(ss') = \int \psi_s \sum \varepsilon z \psi_{s'}^* \, \mathrm{d}\tau$$

und

$$P^2(ss) = \int \psi_s \sum \varepsilon^2 z^2 \psi_s^* \, \mathrm{d}\tau = \frac{1}{3} \int \varepsilon r^2 \Delta\varphi \frac{\mathrm{d}\tau}{4\pi}$$

ist, $P(ss)$ verschwindet. r ist der Abstand eines Punktes vom Kern.

Den so definierten Frequenzmittelwert $\bar{\nu}$, welchen wir aus Formel (6) berechnen können, wollen wir dann in Formel (5) einsetzen.

Für die Polarisierbarkeit α_1 des Li^+ und α_2 des Br^- benutzen wir die Werte von L. Pauling, nach welchen $\alpha_1 = 0{,}0292 \cdot 10^{-24}$ cm^3 und $\alpha_2 = 4{,}785 \cdot 10^{-24}$ cm^3 ist[1]), $P^2(ss)$ kann man für beide Ionen leicht berechnen.

Für Li^+ ist

$$P^2(ss)_1 = \frac{1}{3} \int \varepsilon r_1^2 \Delta\varphi_1(r_1) \frac{\mathrm{d}\tau}{4\pi}$$

$$= \frac{\varepsilon}{3} \int r_1^4 \Delta\varphi_1(r_1) \, \mathrm{d}r_1 = \frac{4!}{3} \left(\frac{8}{43}\right)^3 \varepsilon^2 a_H^2 = 0{,}2769\, \varepsilon^2 a_H^2. \qquad (7)$$

Für Br^- kann man $P^2(ss)$ auch analytisch berechnen, wir verweisen diesbezüglich auf eine frühere Arbeit[2]) des Verfassers und geben hier nur das Resultat an:

$$P^2(ss)_2 = \frac{1}{3} \int \varepsilon r_2^2 \Delta\varphi_2(r_2) \frac{\mathrm{d}\tau}{4\pi} = \frac{\varepsilon}{3} \int r_2^4 \Delta\varphi_2(r_2) \, \mathrm{d}r_2$$

$$= N_2 \lambda^2 120 \frac{1 + 21c_1 + 168c_1^2 + 504c_1^3}{1 + 9c_1 + 36c_1^4 + 60c_1^5} \varepsilon^2 a_H^2 = 14{,}60\, \varepsilon^2 a_H^2. \qquad (8)$$

Mit Hilfe dieser Werte erhält man für Li^+:

$$h\bar{\nu}_1 = 2{,}8110 \frac{\varepsilon^2}{a_H}$$

und für Br^-:

$$h\bar{\nu}_2 = 0{,}9034 \frac{\varepsilon^2}{a_H}. \qquad (9)$$

Die so ermittelten Frequenzmittelwerte wollen wir nun auch im Falle des inhomogenen Feldes, also in Formel (5) gebrauchen.

Die Polarisationsenergie im LiBr-Kristall rührt ausschließlich davon her, daß die Li^+-Ionen die locker gebundenen Teile der Br^--Ionen polarisieren. Der entgegengesetzte Effekt, also die Polarisation der Li^+-Ionen durch die Br^--Ionen, ist, wie man sofort einsieht, ganz unbedeutend, denn

[1]) L. Pauling, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 181, 1927. — [2]) P. Gombás, ZS. f. Phys. **87**, 57, 1933.

die Polarisierbarkeit des Li^+-Ions ist 164mal kleiner als die des Br^--Ions. Die Polarisation der Br^--Ionen entsteht dadurch, daß die Li^+-Ionen in die locker gebundenen äußeren Teile der Br^--Ionen eindringen, so daß diese Teile unter die Wirkung einer starken effektiven Kernladung der Li^+-Ionen kommen. Die von einem Li^+-Ion stammende Störungsfunktion $V_1(r_1)$ ist das Gesamtpotential des Li^+-Ions ohne das Coulombsche Potential der Ionenladung. Das Coulombsche Potential trägt nämlich in erster und zweiter Näherung zur Polarisationsenergie nichts bei (siehe l. c. 2), so daß man für $V_1(r_1)$ mit Hilfe von (2) erhält:

$$V_1(r_1) = \frac{2\varepsilon}{r_1} e^{-\frac{43}{8}\left(\frac{r_1}{a_H}\right)} \left(1 + \frac{43}{16}\left(\frac{r_1}{a_H}\right)\right).$$

Bei der Berechnung von $H_1^2(ss)$ müssen wir $V_1^2(r_1)$ nach der Dichteverteilung des Br^--Ions, also nach $\frac{\Delta\varphi_2(r_2)}{4\pi}$ mitteln. Da $V_1^2(r_1)$ mit wachsendem r_1 äußerst schnell auf Null abfällt, also nur in einer kleinen Kugel um den Li-Kern als Mittelpunkt von Null wesentlich verschieden ist, so brauchen wir die Integration nur auf diesen kleinen Raumteil auszudehnen. Innerhalb dieser Kugel kann man $\Delta\varphi_2(r_2)$ durch einen Mittelwert ersetzen, und zwar eignet sich als solcher der Wert, den $\Delta\varphi_2(r_2)$ im Mittelpunkt dieser Kugel, also am Platz des Li-Kernes annimmt. Also wird

$$H_1^2(ss) = \int \varepsilon V_1^2(r_1)\,\Delta\varphi_2(r_2)\,\frac{d\tau}{4\pi} = \Delta\varphi_2(\delta)\,\varepsilon \int_0^\infty V_1^2(r_1)\,r_1^2\,dr_1 = 0{,}605\,\Delta\varphi_2(\delta)\,\varepsilon^3 a_H.$$

Für $H_1(ss)$ erhält man ganz analog

$$H_1(ss) = \int V_1(r_1)\,\Delta\varphi_2(r_2)\,\frac{d\tau}{4\pi} = \Delta\varphi_2(\delta) \int_0^\infty V_1(r_1)\,r_1^2\,dr_1 = 0{,}138\,\Delta\varphi_2(\delta)\,\varepsilon a_H^2.$$

Wir können die Integration hier von $r = 0$ bis $r = \infty$ ausführen, da der Raumteil, der außerhalb der oben erwähnten Kugel liegt, zum Integral nichts beiträgt.

Da $|H_1(ss)|^2$ dem Quadrat von $\Delta\varphi_2(\delta)$ proportional ist, können wir es neben $H_1^2(ss)$ vernachlässigen. Also erhält man

$$W_{P_1} = -\frac{0{,}605\,\Delta\varphi_2(\delta)\,\varepsilon^3 a_H}{h\bar{\nu}_2} = -0{,}670\,\Delta\varphi_2(\delta)\,\varepsilon a_H^2.$$

Die Polarisationsenergie eines Li^+-Ions, W_{P_2}, welche durch die polarisierende Wirkung eines Br^--Ions entsteht, kann man, wie schon vorhin erwähnt, vernachlässigen. Um den sechs unmittelbaren Nachbarn eines

Br^--Ions Rechnung zu tragen, müssen wir unser Resultat noch mit sechs multiplizieren, also wird die gesamte Polarisationsenergie pro Ionenpaar

$$U_P = -4{,}020\, \Delta\, \varphi_2(\delta)\, \varepsilon\, a_H^2.$$

Man erhält also nach (3) hier für die Polarisationsenergie einen exponentiellen Gang, während in l. c. 1 und 2 die Polarisationsenergie $1/\delta^6$ bzw. $1/\delta^8$ proportional war. Der Grund liegt darin, daß hier die Störungsfunktion $V_1(r_1)$ nur in einer kleinen Kugel von Null wesentlich verschieden ist und der für diese Kugel genommene Mittelwert der Elektronendichte des Anions in den äußeren Gebieten exponentiell abfällt. Die hier gegebene Berechnung der Polarisationsenergie ist nicht nur für das LiBr zu gebrauchen, sondern kann in allen jenen Fällen, in welchen das Kation gegen das Anion klein ist, angewendet werden.

§ 3. Zur Berechnung der van der Waalsschen Energie zweier Atome oder Ionen W_W benutzen wir die von Th. Neugebauer und vom Verfasser in l. c. 1 angegebene Formel, nach welcher

$$W_W = -\frac{6\, P^2(s\,s)_1\, P^2(s\,s)_2}{\delta^6\, h\,(\bar{\nu}_1 + \bar{\nu}_2)}$$

ist. $\bar{\nu}_1$ und $\bar{\nu}_2$ bedeuten die durch (6) definierten Schwerpunktsfrequenzen.

Mit Hilfe von (7), (8) und (9) erhält man für die van der Waalssche Wechselwirkungsenergie $Li^+ - Br^-$

$$W_W^{(1,2)} = -\frac{6{,}53\, \varepsilon^2\, a_H^5}{\delta^6}$$

und für $Br^- - Br^-$

$$W_W^{(2,2)} = -\frac{707{,}85\, \varepsilon^2\, a_H^5}{\delta^6}.$$

$W_W^{(1,1)}$ also, die Wechselwirkungsenergie $Li^+ - Li^+$, kann man vernachlässigen. Diese Wechselwirkungsenergien müssen wir noch über das ganze Gitter summieren. Die Summation führten J. E. Mayer und L. Helmholz[1]) durch. Mit Hilfe ihrer Resultate erhält man für die gesamte van der Waalssche Energie pro Ionenpaar

$$U_W = 6{,}59518\, W_W^{(1,2)} + 1{,}80674\, \frac{W_W^{(1,1)} + W_W^{(2,2)}}{2} = -\frac{43{,}07\, \varepsilon^2\, a_H^5}{\delta^6} - \frac{639{,}46\, \varepsilon^2\, a_H^5}{\delta^6} = -\frac{682{,}53\, \varepsilon^2\, a_H^5}{\delta^6}.$$

[1]) J. E. Mayer u. L. Helmholz, ZS. f. Phys. **75**, 19, 1931.

Man sieht, daß die van der Waalssche Energie fast ausschließlich aus der Wechselwirkung Br^-—Br^- herrührt, wie dies auch die unmittelbare Betrachtung zeigt.

§ 4. Nachdem wir für U_P und U_W die obigen Resultate hergeleitet haben, können wir mit Hilfe der Formel (4) zur Berechnung der gesamten Gitterenergie U übergehen. Wir wollen δ und U im Gleichgewichtszustand bestimmen, müssen also das Minimum von U aufsuchen. Das Minimum von U und das entsprechende δ liefern die Gitterenergie und die Hälfte der Gitterkonstante im Gleichgewichtszustand. Die numerischen Resultate geben wir in Tabelle 1 wieder, außerdem stellten wir U als Funktion von δ graphisch in Fig. 1 dar.

Tabelle 1.

δ	$4{,}0\ a_H$	$5{,}0\ a_H$	$5{,}1\ a_H$	$5{,}2\ a_H$	$5{,}3\ a_H$	$5{,}4\ a_H$	$6{,}0\ a_H$
$-\frac{1{,}7476\,\varepsilon^2}{\delta}$	− 0,4369	− 0,3495	− 0,3427	− 0,3361	− 0,3297	− 0,3236	− 0,2913
$6\,U_K^{(1,2)}(\delta)$	+ 0,2547	+ 0,0715	+ 0,0634	+ 0,0562	+ 0,0499	+ 0,0443	+ 0,0224
$6\,U_E^{(1,2)}(\delta)$	− 0,1698	− 0,0476	− 0,0423	− 0,0375	− 0,0333	− 0,0295	− 0,0149
$6\,U_F^{(1,2)}(\delta)$	+ 0,1581	+ 0,0363	+ 0,0315	+ 0,0275	+ 0,0242	+ 0,0214	+ 0,0098
$6\,U_S^{(2,2)}(\sqrt{2}\,\delta)$	+ 0,2478	+ 0,0546	+ 0,0456	+ 0,0383	+ 0,0326	+ 0,0283	+ 0,0125
U_P	− 0,0729	− 0,0174	− 0,0151	− 0,0132	− 0,0116	− 0,0101	− 0,0047
U_W	− 0,1666	− 0,0437	− 0,0388	− 0,0345	− 0,0308	− 0,0275	− 0,0146
U	− 0,1856	− 0,2958	− 0,2984	− 0,2993	− 0,2987	− 0,2967	− 0,2808

Alle Energieanteile sind in ε^2/a_H-Einheiten angegeben.

Aus Tabelle 1 sieht man, daß das Minimum von U bei $5{,}2\,a_H$ liegt. Durch genauere Berechnung der Energieterme in der Nähe des Minimums und durch graphische Interpolation kann man auch die zweite Dezimale bestimmen, man erhält so für die Hälfte der Gitterkonstante $\delta_0 = 5{,}20\,a_H$. Umgerechnet in Å-Einheiten ergibt sich also für die Gitterkonstante

$$\underline{2\,\delta_0 = 5{,}50_2\ \text{Å}},$$

gegenüber dem experimentellen Wert nach P. P. Ewald[1])

$$2\,\delta = 5{,}49_0\ \text{Å}.$$

Unser Resultat unterscheidet sich von diesem nur um 0,2%. Die Übereinstimmung ist also sehr gut.

Für das Minimum von U erhält man nach Tabelle 1 $-0{,}2993\,\varepsilon^2/a_H$. Wenn man hierzu noch die Nullpunktsschwingungsenergie, deren Betrag

[1]) Geiger-Scheel, Handb. d. Phys., 1. Aufl., XXIV, S. 334.

nach J. E. Mayer und L. Helmholz pro Ionenpaar $+ 0{,}0026\ \varepsilon^2/a_H$ ist (l. c.), hinzunimmt, erhält man für die Gitterenergie $U = -0{,}2967\ \varepsilon^2/a_H$ oder umgerechnet in kalorische Einheiten und bezogen auf ein Mol

$$U = 185{,}2 \text{ cal/Mol.}$$

Der halbempirisch von J. E. Mayer und L. Helmholz (l. c.) festgestellte Wert von U ist

$$U = 188{,}3 \text{ cal/Mol.}$$

Die Übereinstimmung ist also auch hier sehr gut, denn die beiden Resultate unterscheiden sich nur um 1,6%.

Wir wollen noch kurz darauf hinweisen, daß diese Übereinstimmung womöglich noch zu verbessern ist. H. Jensen zog nämlich in einer vor kurzem erschienenen Arbeit[1]) noch die negative Austauschenergie des Elektronengases mit in Betracht. Die Elektronenverteilung $\Delta\varphi_2$ wird dadurch nur ganz minimal beeinflußt, aber zu der Wechselwirkungsenergie von atomaren Systemen tritt noch ein negativer Energieterm hinzu, welcher also eine Anziehung bedingt. Man rechnet leicht nach, daß die negative Austauschenergie zwischen einem Li^+- und einem Br^--Ion klein ist und vernachlässigt werden kann, man muß also nur die negative Austauschenergie berücksichtigen, welche bei der Wechselwirkung der Br^--Ionen entsteht, die, wie eine ganz rohe Abschätzung zeigt, zu U nur wenig beiträgt[2]). Dieser Effekt wäre also imstande, den bestehenden Unterschied zwischen der berechneten und der auf halbempirischem Wege festgestellten Gitterenergie gerade aufzuheben, ohne daß eine Überkompensation von U zu befürchten wäre. Die Gitterkonstante wird voraussichtlich durch diese zusätzliche Anziehung nur ganz minimal beeinflußt, weil der Verlauf der Energiekurve in der Umgebung des Minimums ziemlich steil ist.

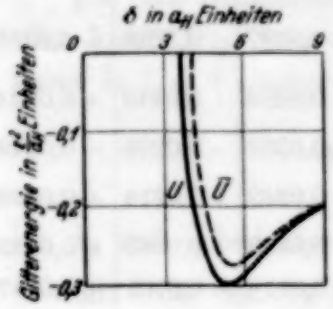


Fig. 1.

§ 5. Aus dem Gang der Gitterenergie können wir auch die Kompressibilität des LiBr-Kristalls bestimmen. Die Berechnung der Kompressibilität war der älteren, Bornschen Gittertheorie nicht möglich, denn eben die experimentellen Werte dieser Größe dienten zur Bestimmung des einen

[1]) H. Jensen, ZS. f. Phys. **89**, 713, 1934. — [2]) Man beachte, daß die Entfernung der Br^--Ionen voneinander $\sqrt{2}\,\delta$ beträgt.

Parameters im Abstoßungspotential. Die Kompressibilität $\varkappa$ wird durch folgende Formel definiert:

$$\frac{1}{\varkappa} = v \frac{\mathrm{d}^2 U}{\mathrm{d}\, v^2}, \tag{10}$$

wo v den Rauminhalt der ein Ionenpaar enthaltenden Elementarzelle und U die Gitterenergie, genommen über diese Zelle, bedeutet. Mit Hilfe der Beziehung $v = 2\,\delta^3$ erhält man aus (10)

$$\frac{1}{\varkappa} = \frac{1}{18\,\delta_0} \left(\frac{\mathrm{d}^2 U}{\mathrm{d}\,\delta^2} \right)_{\delta = \delta_0}.$$

Die Berechnung von $\mathrm{d}^2U/\mathrm{d}\delta^2$ kann man nur teilweise analytisch durch führen. Bei den numerisch berechneten Energieteilen hat man $\mathrm{d}^2U/\mathrm{d}\,\delta$ zahlenmäßig zu bestimmen, was immer mit einer Ungenauigkeit behaftet ist. Man erhält so für die Kompressibilität von LiBr folgendes Resultat:

$$\varkappa = (2{,}80 \pm 0{,}17)\ 10^{-12}\ \mathrm{cm^2/dyn}.$$

Wir müssen hier beachten, worauf auch H. Brück in seiner Arbeit hinwies (l. c.), daß unsere Rechnungen für das undeformierte Gitter (äußerer Druck = 0) beim absoluten Nullpunkt der Temperatur gelten. Die empirischen Werte von $\varkappa$ wurden aber bei verschiedenen äußeren Drucken und bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die Druckabhängigkeit von $\varkappa$ läßt sich leicht eliminieren. Die Reduktion von $\varkappa$ auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur ist aber nicht so einfach. J. C. Slater extrapoliert linear aus den bei 30 und 70° C gemessenen Werten von $\varkappa$ auf $\varkappa$ beim absoluten Nullpunkt[1]). Natürlich ist der auf diese Weise extrapolierte Wert ziemlich unsicher. Zum Vergleich mit unserem Resultat geben wir die auf verschiedenen Wegen festgestellten Kompressibilitäten des LiBr in Tabelle 2 an.

Tabelle 2.

	Brück − 273° C	Richards u. Saerens 20° C	Slater 30° C	Slater extrapoliert
$\varkappa \cdot 10^{12}$ . .	2,72	5,0	4,31	3,2

Am besten stimmt unser Resultat mit dem von Brück (l. c.) gefundenen Wert überein. Bei Brück wurden aber bei der Berechnung von $\varkappa$ empirische Konstanten, und zwar die Gitterkonstante zu Hilfe genommen, während wir hier keine empirisch bestimmten Gittergrößen in die Rechnung einführen. Auch mit dem von Slater extrapolierten Wert ist die Überein-

[1]) J. C. Slater, Phys. Rev. **23**, 488, 1924.

stimmung nicht schlecht, während mit den experimentellen Resultaten von T. Richards und E. Saerens[1]) bei 20° C und von Slater bei 30° C das unsere weniger gut übereinstimmt. Wenn man sich also die Unsicherheit bei dem von Slater extrapolierten Wert vor Augen hält, können wir unser Resultat als ganz befriedigend betrachten.

§ 6. Um die ultrarote Eigenfrequenz des LiBr-Kristalls zu bestimmen, schließen wir uns der von L. G. Carpenter und L. G. Stoodley entwickelten Theorie an, bezüglich welcher wir auf die Originalarbeit verweisen[2]).

Die Eigenfrequenz ν ergibt sich nach dieser Theorie aus folgender bekannten Formel

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{m}}, \tag{11}$$

wo

$$m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

ist; m_1 und m_2 bedeuten die Massen der Ionen. f ist die Bindungskonstante eines Ions im Gitter. Carpenter und Stoodley gehen von der Annahme aus, daß zwischen den Ionen die Born-Landéschen Abstoßungskräfte von der Form b/r^n wirken. Wir wollen nun die von den genannten Autoren für f hergeleitete Formel für beliebige Kräfte verallgemeinern. Nehmen wir an, daß zwischen den Ionen eine beliebige Kraft K wirke. Wir wollen bestimmen, mit welcher Kraft ein Ion im Innern des Kristalls an seine Ruhelage gebunden ist. Die bei einer kleinen Verrückung $\Delta\delta$ ($\Delta\delta \ll \delta$) von P nach P' entstehende rücktreibende Kraft, $-\Delta K$, kann man für die einzelnen Ionen leicht berechnen. Für die Ionen 1 und 2 (siehe Fig. 2) erhält man

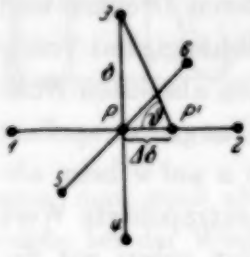


Fig. 2.

$$-\Delta K = 2\frac{\mathrm{d}K}{\mathrm{d}\delta}\Delta\delta.$$

Für das Ionenpaar 3, 4 kann man $-\Delta K$ auch einfach bestimmen, wenn man in Betracht zieht, daß bei sehr kleinen Verrückungen $\cos\vartheta = \Delta\delta/\delta$ ist. Man erhält so für das Ionenpaar 3, 4

$$-\Delta K = 2\frac{K}{\delta}\Delta\delta.$$

[1]) T. Richards u. E. Saerens, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 934, 1924; siehe auch T. Richards u. G. Jones, ebenda **31**, 158, 1909. — [2]) L. G. Carpenter u. L. G. Stoodley, Phil. Mag. **5**, 823, 1928.

Dieselbe Kraftwirkung erzeugen die Ionen 5, 6. Also hat man für die von den sechs unmittelbaren Nachbarn resultierende Kraft

$$-\Sigma \Delta K = 2\left[\frac{\mathrm{d}K}{\mathrm{d}\delta} + 2\frac{K}{\delta}\right]_{\delta=\delta_0} \Delta\delta.$$

Die Wirkung der Ionen entlang den Raumdiagonalen kann man in unserem Falle vernachlässigen, da hier K exponentiell abfällt. Wenn man statt K gleich die Wechselwirkungsenergie zweier Ionen, u, einführt, erhält man für f:

$$f = 2\left[\frac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}\delta^2} + \frac{2}{\delta}\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}\delta}\right]_{\delta=\delta_0}. \tag{12}$$

Da für die Coulombsche Energie $f = 0$ ist, brauchen wir diese nicht weiter zu berücksichtigen. Es wird also

$$u = U_S^{(1,2)}(\delta) + W_{P_1} + W_W^{(1,2)}. \tag{13}$$

Mit Hilfe von (12) und (13) kann man die ultrarote Eigenfrequenz aus (11) bestimmen. Es ergibt sich

$$\underline{\nu = 7{,}57 \cdot 10^{12}\,\mathrm{sec}^{-1},}$$

welcher eine Wellenlänge von

$$\underline{\lambda = 39{,}63\ \mu}$$

entspricht. Die Wellenlänge der Eigenschwingung von LiBr wurde experimentell nicht bestimmt. H. Rubens, H. v. Wartenberg[1]) und O. Reinkober[2]) bestimmten aber die Reststrahlenwellenlänge von mehreren Alkalihalogenidkristallen. O. Reinkober[3]) stellte die Ergebnisse graphisch dar, woraus man die Reststrahlenwellenlänge für LiBr extrapolieren kann. Man erhält $\lambda_R \simeq 31\ \mu$. Die Reststrahlenwellenlänge ist aber, wie bekannt, mit der Eigenfrequenz nicht identisch. Wenn man aus λ_R mit Hilfe der Försterlingschen Formel[4]) die Wellenlänge der Eigenschwingung, λ, bestimmt, erhält man

$$\lambda = 36{,}5\ \mu,$$

was mit unserem Resultat in guter Übereinstimmung ist. Wir wollen aber bemerken, daß man aus den neueren Messungen von R. Bowling Barnes[5]) für λ einen höheren Wert extrapolieren würde.

---

[1]) H. Rubens u. H. v. Wartenberg, Berl. Ber. 1914, S. 169. — [2]) O. Reinkober, ZS. f. Phys. **39**, 437, 1926. — [3]) O. Reinkober, l. c.; siehe auch Cl. Schaefer u. F. Matossi, Das ultrarote Spektrum. Berlin 1930. S. 305. — [4]) K. Försterling, Ann. d. Phys. **61**, 577, 1920. Bei einer genaueren Umrechnung müßte man die Havelocksche Formel [T. H. Havelock, Proc. Roy. Soc. London (A) **86**, 1, 1912] gebrauchen. Da es sich aber hier nur um einen extrapolierten Wert handelt, kann man die weniger genaue Försterlingsche Formel gebrauchen. — [5]) R. Barnes Bowling, ZS. f. Phys. **75**, 723, 1932.

§ 7. Zur Untersuchung der Stabilität des Li Br-Kristalls in verschiedenen Gittertypen müßte man die Gitterenergie aller in Frage kommenden Gittertypen berechnen und untereinander vergleichen. Der stabilste Gittertyp wäre der, welcher die tiefste Gitterenergie aufweist. Da dies aber zu äußerst umständlichen Rechnungen führen würde, wollen wir hier die Energie des Li Br nur im nächstliegenden Gittertypus im Cs Cl-Typus untersuchen.

Wenn man den kleinsten Abstand zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen wieder mit δ bezeichnet, so hat jedes Ion

acht entgegengesetzt geladene Nachbarn im Abstand δ,

sechs gleichartige Nachbarn im Abstand $\frac{2}{\sqrt{3}}\delta$,

zwölf gleichartige Nachbarn im Abstand $\sqrt{\frac{8}{3}}\delta$.

Die Wirkung der weiteren Ionen kann man in unserem Falle vernachlässigen. Die Gitterenergie $\overline{U}$ ergibt sich ganz analog wie vorhin[1]). Nur hat man jetzt für die Coulomb-Energie $-1{,}7627\,\varepsilon^2/\delta$ zu setzen. Für die von der Wirkung der acht entgegengesetzt geladenen Nachbarn stammende Polarisationsenergie erhält man jetzt[2]):

$$\overline{U}_P = 8\,(W_{P_1} + W_{P_2}) = -5{,}360\,\Delta\,\varphi_2(\delta)\,\varepsilon\,a_H^3;$$

W_{P_2} kann man auch jetzt vernachlässigen.

Für die van der Waalssche Energie hat man jetzt nach J. E. Mayer und L. Helmholz (l. c.)

$$\overline{U}_W = 8{,}7088\,W_W^{(1,2)} + 3{,}5445\,\frac{W_W^{(1,1)} + W_W^{(2,2)}}{2}$$

$$= -\frac{56{,}87\,\varepsilon^2\,a_H^5}{\delta^6} - \frac{1254{,}49\,\varepsilon^2\,a_H^5}{\delta^6} = -\frac{1311{,}36\,\varepsilon^2\,a_H^5}{\delta^6}$$

zu setzen. Hier kann man $W_W^{(1,1)}$ neben $W_W^{(2,2)}$ wieder streichen. Für die gesamte Gitterenergie pro Ionenpaar $\overline{U}$ erhält man also

$$\overline{U} = -\frac{1{,}7627\,\varepsilon^2}{\delta} + 8\,U_S^{(1,2)}(\delta) + 3\,U_S^{(2,2)}\left(\frac{2}{\sqrt{3}}\delta\right) + 6\,U_S^{(2,2)}\left(\sqrt{\frac{8}{3}}\delta\right) + \overline{U}_P + \overline{U}_W.$$

[1]) Bei der Berechnung von $U_S^{(1,2)}(\delta)$ entstehen dieselben Vereinfachungen wie vorhin beim Steinsalztypus. Außerdem kann man auch jetzt ebenso wie beim Steinsalztypus bei der Berechnung der Wechselwirkung gleichartiger Ionen die Wechselwirkung der Li^+-Ionen, da diese neben der Wechselwirkung der Br^--Ionen klein ist, weglassen. Die gesamte Wechselwirkungsenergie der gleichartigen Br^--Ionen hat man, wegen des vorhin beim Steinsalztypus Gesagten, auch hier durch 2 zu dividieren. — [2]) Das Coulombsche Potential der acht entgegengesetzt geladenen Nachbarn trägt auch im Cs Cl-Typus in erster und zweiter Näherung zur Polarisationsenergie nichts bei. Dies kann man ganz analog wie beim Steinsalztypus aus den Carpenter-Stoodleyschen Betrachtungen (l. c.) einsehen.

Die numerischen Resultate haben wir in Tabelle 3 zusammengestellt, zum Vergleich mit dem Steinsalztypus stellten wir die Gitterenergie auch graphisch in Fig. 1 dar.

Das Minimum von $\overline{U}$ liegt in der Nähe von $\delta = 5{,}7\ a_H$ und beträgt etwa $-0{,}2710\ \varepsilon^2/a_H$; umgerechnet in kalorische Einheiten erhält man für die Gitterenergie pro Mol[1])

$$\overline{U} = 169{,}2\ \text{cal/Mol}.$$

Man gelangt also zu dem sehr befriedigenden Resultat, daß die Gitterenergie des LiBr im Steinsalztypus um 16 cal/Mol tiefer ist als im CsCl-Typus. Für LiBr erweist sich also der Steinsalztypus gegenüber dem CsCl-Typus als der stabilere, im besten Einklang mit den experimentellen Feststellungen[2]).

Tabelle 3.

δ	$5{,}0\ a_H$	$5{,}5\ a_H$	$5{,}6\ a_H$	$5{,}7\ a_H$	$5{,}8\ a_H$	$5{,}9\ a_H$	$6{,}0\ a_H$
$-\frac{1{,}7627\ \varepsilon^2}{\delta}$	− 0,3525	− 0,3205	− 0,3148	− 0,3092	− 0,3039	− 0,2988	− 0,2938
$8\,U_K^{(1,2)}(\delta)$	+ 0,0953	+ 0,0528	+ 0,0469	+ 0,0418	+ 0,0372	+ 0,0333	+ 0,0298
$8\,U_E^{(1,2)}(\delta)$	− 0,0635	− 0,0352	− 0,0313	− 0,0279	− 0,0248	− 0,0222	− 0,0199
$8\,U_F^{(1,2)}(\delta)$	+ 0,0484	+ 0,0251	+ 0,0222	+ 0,0196	+ 0,0173	+ 0,0151	+ 0,0131
$3\,U_S^{(2,2)}\left(\frac{2}{\sqrt{3}}\delta\right)$	+ 0,1020	+ 0,0589	+ 0,0519	+ 0,0459	+ 0,0408	+ 0,0364	+ 0,0327
$6\,U_S^{(2,2)}\left(\sqrt{\frac{8}{3}}\delta\right)$	+ 0,0169	+ 0,0082	+ 0,0072	+ 0,0063	+ 0,0055	+ 0,0047	+ 0,0041
$\overline{U}_P$	− 0,0232	− 0,0119	− 0,0105	− 0,0093	− 0,0082	− 0,0072	− 0,0063
$\overline{U}_W$	− 0,0839	− 0,0474	− 0,0425	− 0,0382	− 0,0345	− 0,0311	− 0,0281
$\overline{U}$	− 0,2605	− 0,2700	− 0,2709	− 0,2710	− 0,2706	− 0,2698	− 0,2684

Alle Energieterme sind in ε^2/a_H-Einheiten angegeben.

Anhang.

1. Abschätzung des Integrals

$$J_1 = \delta \int \frac{d\tau}{4\pi} \frac{g_1(r_1)}{r_1} \frac{\Delta \varphi_2(r_2)}{N_2\,\varepsilon}.$$

[1]) Hier haben wir die Nullpunktsschwingungsenergie vernachlässigt, da diese im CsCl-Typus nicht bekannt ist. Bei Hinzunahme der Nullpunktsschwingungsenergie wird der Absolutwert von $\overline{U}$ jedenfalls noch kleiner. — [2]) Geiger-Scheel, Handb. d. Phys., 1. Aufl., Bd. XXIV, Artikel von P. P. Ewald, S. 334.

Wenn δ genügend groß ist ($\delta > 4\,a_H$), können wir die Integration an Hand der Fig. 3 folgendermaßen roh durchführen. Wir trennen den Raum durch eine auf die Verbindungslinie der beiden Kerne senkrechte Ebene, etwa im Gebiet, wo $\frac{g_1(r_1)}{r_1} \simeq \frac{\Delta\varphi_2(r_2)}{N_2\,\varepsilon}\,a_H^2$ ist, in zwei Teile I und II. In I kann man die Integration als eine Mittelung von $\frac{g_1(r_1)}{r_1}$ nach $\frac{\Delta\varphi_2(r_2)}{N_2\,\varepsilon}$ auffassen. Da $\frac{g_1(r_1)}{r_1}\,\frac{\Delta\varphi_2(r_2)}{N_2\,\varepsilon}$ im Punkte (2) ein Maximum hat, wollen wir diese Mittelung roh so bilden, daß wir den Wert von $\frac{g_1(r_1)}{r_1}$ in (2), also $\frac{g_1(\delta)}{\delta}$ einfach mit $\delta\int\limits_{\mathrm{I}}\frac{d\tau}{4\pi}\,\frac{\Delta\varphi_2(r_2)}{N_2\,\varepsilon}$ multiplizieren. Da aber bei genügend großem δ nur ein geringer Teil der Elektronenladung $N_2\varepsilon$ in das Gebiet II hinüberfällt, kann man

$$\int\limits_{\mathrm{I}}\frac{d\tau}{4\pi}\,\Delta\varphi_2(r_2) = N_2\,\varepsilon$$

setzen, so daß man im Teilgebiet I für J_1 erhält:

$$J_1^{\mathrm{I}} = \delta\int\limits_{\mathrm{I}}\frac{d\tau}{4\pi}\,\frac{g_1(r_1)}{r_1}\,\frac{\Delta\varphi_2(r_2)}{N_2\,\varepsilon} \simeq \frac{g_1(\delta)}{\delta}\,\delta\int\limits_{\mathrm{I}}\frac{d\tau}{4\pi}\,\frac{\Delta\varphi_2(r_2)}{N_2\,\varepsilon} \simeq g_1(\delta).$$

Durch einen ganz analogen Gedankengang kann man die Integration im Teilgebiet II als eine Mittelung von $\frac{\Delta\varphi_2(r_2)}{N_2\,\varepsilon}$ nach $\frac{g_1(r_1)}{r_1}$ auffassen; wir wollen diese Mittelung ganz ähnlich wie vorhin roh so bilden, daß wir $\frac{\Delta\varphi_2(\delta)}{N_2\,\varepsilon}$ mit $\delta\int\limits_{\mathrm{II}}\frac{d\tau}{4\pi}\,\frac{g_1(r_1)}{r_1}$ multiplizieren. Bei genügend großem δ kann man auch hier das Integral $\int\frac{d\tau}{4\pi}\,\frac{g_1(r_1)}{r_1}$ statt nur auf das Teilgebiet II auf den ganzen Raum erstrecken. So erhält man für J_1 im Teilgebiet II

$$J_1^{\mathrm{II}} = \delta\int\limits_{\mathrm{II}}\frac{d\tau}{4\pi}\,\frac{g_1(r_1)}{r_1}\,\frac{\Delta\varphi_2(r_2)}{N_2\,\varepsilon} \simeq \delta\,\frac{\Delta\varphi_2(\delta)}{N_2\,\varepsilon}\int\limits_{\mathrm{II}}\frac{d\tau}{4\pi}\,\frac{g_1(r_1)}{r_1}$$

$$\simeq \delta\,\frac{\Delta\varphi_2(\delta)}{N_2\,\varepsilon}\int\limits_0^\infty g_1(r_1)\,r_1\,dr_1 = 0{,}069\,\delta\,\frac{\Delta\varphi_2(\delta)}{N_2\,\varepsilon}\,a_H^2.$$

Also wird

$$J_1 = J_1^{\mathrm{I}} + J_1^{\mathrm{II}} \simeq g_1(\delta) + 0{,}069\,\delta\,\frac{\Delta\varphi_2(\delta)}{N_2\,\varepsilon}\,a_H^2.$$

Natürlich gibt diese Formel nur eine rohe Abschätzung von J_1, die aber immerhin genügend ist, um uns über die Größenordnung von J_1 zu unterrichten. In den Gebieten, welche für uns von Wichtigkeit sind, ($\delta = 5\,a_H$ bis $6\,a_H$), ist

$$\frac{J_1}{g_2(\delta)} \simeq \frac{g_1(\delta) + 0{,}069\,\delta\,\dfrac{\Delta\varphi_2(\delta)}{N_2\,\varepsilon}}{g_2(\delta)} = \frac{6}{100}.$$

Man sieht also, daß man in diesen Gebieten J_1 neben $g_2(\delta)$ vernachlässigen kann.

2. Zur Berechnung von

$$J_2 = \int \frac{d\tau}{4\pi}\,\{[\Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2]^{5/3} - [(\Delta\varphi_1)^{5/3} + (\Delta\varphi_2)^{5/3}]\}.$$

$\Delta\varphi_1(r_1)$ fällt mit wachsendem r_1 sehr schnell auf Null ab, so daß sich außerhalb einer Kugel vom Radius $2\,a_H$ nur ein minimaler Bruchteil der Gesamtladung $N_1\varepsilon$ befindet. Dadurch lassen sich bei der Berechnung von J_2 bei genügend großem δ einige Vereinfachungen durchführen.

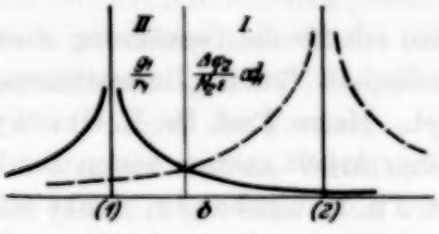


Fig. 3.

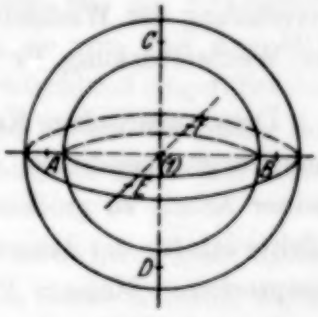


Fig. 4.

Wir legen um den Kern des Li^+-Ions, also um den Punkt 1 als Zentrum konzentrische Kugelflächen, deren Radien ϱ_i folgende sind:

$$\varrho_i = \frac{2\,i}{10}\,a_H$$
$$(i = 1, 2, 3, \ldots).$$

Mit der i-ten Kugelschale wollen wir diejenige bezeichnen, deren äußere Begrenzungsfläche die Kugelfläche mit dem Radius ϱ_i ist. In jeder dieser Kugelschalen ersetzen wir $\Delta\varphi_1(r_1)$ durch einen Mittelwert, und zwar durch denjenigen, den $\Delta\varphi_1(r_1)$ im Halbierungspunkt der Entfernung der begrenzenden Kugelflächen annimmt. Also wird dieser Mittelwert in der i-ten Kugelschale $\Delta\varphi_1(r_{1i})$, wo der Kürze halber

$$\frac{\varrho_i - \varrho_{i-1}}{2} = r_{1i}$$

gesetzt wurde.

In jeder dieser Kugelschalen kann man auch $\Delta\varphi_2(r_2)$ durch einen Mittelwert $\Delta\varphi_2(i)$ ersetzen. Und zwar definieren wir diesen für die i-te Kugelschale als das algebraische Mittel der Werte, welche $\Delta\varphi_2(r_2)$ in den Punkten A, B, C, D, E, F, deren Entfernung vom Mittelpunkt (1) r_{1i} ist (siehe Fig. 4), annimmt. Also wird

$$\Delta\varphi_2(i) = \frac{1}{6}\left[\Delta\varphi_2(\delta + r_{1i}) + \Delta\varphi_2(\delta - r_{1i}) + 4\,\Delta\varphi_2\left(\sqrt{\delta^2 + r_{1i}^2}\right)\right].$$

Wenn man noch $d\tau$ durch das Volumen der i-ten Kugelschale, also durch $4\pi/3\,(\varrho_i^3 - \varrho_{i-1}^3)$ ersetzt, erhält man für J_2 in guter Näherung

$$J_2 = \sum_i \left\{[\Delta\varphi_1(r_{1i}) + \Delta\varphi_2(i)]^{5/2} - [(\Delta\varphi_1(r_{1i}))^{5/2} + (\Delta\varphi_2(i))^{5/2}]\right\} \frac{\varrho_i^3 - \varrho_{i-1}^3}{3}$$
$$(i = 1, 2, 3, \ldots).$$

Wenn $\delta > 5\ a_H$ ist, genügt es, die Summation bis zu $i = 10$ zu erstrecken, bei kleineren δ muß man noch einige Kugelschalen hinzunehmen.

Wir wollen nochmals hervorheben, daß diese Näherung nur bei der Berechnung der Wechselwirkung Li^+—Br^-, nicht aber für die Berechnung der Wechselwirkung Br^-—Br^- zu gebrauchen ist.

Dem ungarischen Kultusministerium bin ich für die Gewährung eines Forschungsstipendiums, der Széchenyi-Gesellschaft für die Unterstützung meiner Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. R. Ortvay möchte ich für die dauernde Förderung meiner Arbeit meinen besten Dank aussprechen. Meinem Freunde, Herrn Dr. Th. Neugebauer, danke ich für die stete Hilfe, die er mir bei der Durchführung dieser Arbeit zuteil werden ließ.

Budapest, Institut für theoretische Physik der Universität, Oktober 1934.

(Aus dem Forschungs-Institut der AEG.)

Zu zwei neueren Veröffentlichungen [1][2] über geometrische Elektronenoptik.

Von **E. Brüche** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Mai 1934.)

Es wird zu zwei Veröffentlichungen v. Ardennes Stellung genommen. Bei der ersten Arbeit über achromatische Elektronenlinsen wird bemängelt, daß die angegebene magnetische Zerstreuungslinse und die angegebenen Achromaten für die Praxis unbrauchbar sind, wie es bereits seit langem bekannt war. Hinsichtlich der zweiten Arbeit über Beiträge zur Elektronenoptik der Braunschen Röhre wird unter anderem darauf hingewiesen, daß die angegebene Vergrößerungsformel schwer verantwortbare Vernachlässigungen enthält.

Herrn v. Ardenne kommt das große Verdienst zu, die Braunsche Niederspannungsröhre mit Gaskonzentration, wie sie von van der Bijl und Johnson in Amerika gebaut wurde, auch in Deutschland eingeführt und die Verwendung dieser Röhre tatkräftig gefördert zu haben. Es gelang ihm verhältnismäßig früh, Braunsche Röhren zu bauen, die sogar den hohen Anforderungen des Fernsehens genügten.

Dagegen sind die Veröffentlichungen Herrn v. Ardennes nicht immer sehr glücklich gewesen. Man wird zwar nichts gegen solche Arbeiten sagen, die in populär-technischen Zeitschriften mit klar erkennbarem und auch durchaus verständlichem und vertretbarem Motiv erscheinen. Wenn jedoch zu elektronenoptischen Problemen in wissenschaftlichen Zeitschriften Stellung genommen wird, so müssen diese Arbeiten so geschrieben sein, daß sie auch einer kritischen Betrachtung standhalten können. Das scheint mir bei den zwei [1] [2] Veröffentlichungen Herrn v. Ardennes, die kürzlich in dieser Zeitschrift erschienen sind, nicht der Fall zu sein, wie ich es im folgenden zeigen will.

Ich möchte zuvor ausdrücklich betonen, daß die folgenden Bemerkungen nichts mit einem Prioritätsstreit oder mit einer Kritik kleinerer Fehler, die jedem unterlaufen können, zu tun haben, sondern daß sie einen allgemeinen Protest im Interesse der Entwicklung eines jungen Gebietes darstellen.

---

[1]) M. v. Ardenne, ZS. f. Phys. **86**, 802, 1933. — [2]) M. v. Ardenne, ebenda **88**, 251, 1934.

1. Über die erste dieser Arbeiten[1]): *„Untersuchungen über achromatische Elektronenlinsen"* sagt der Autor[2]) zusammenfassend: „Es werden die *allgemeinen Voraussetzungen für die Berechnung elektronenoptischer Achromate* hergeleitet ... Es sind *sowohl achromatische Sammel- als auch Zerstreuungslinsen möglich*, für die sich einfache Formeln angeben lassen. Schließlich wird eine (unkorrigierte) *magnetische Zerstreuungslinse beschrieben*."

Der Leser wird danach annehmen, daß das Problem der Zerstreuungslinse und damit der achromatischen Linse, zu deren Verwirklichung man die Zerstreuungslinse braucht, nun endlich gelöst sei. In Wahrheit beschäftigt sich die Arbeit mit magnetischen und elektrischen Anordnungen, von denen längst bekannt ist, daß sie für Abbildungsstrahlengänge unbrauchbar sind. Zur Erläuterung sei folgendes gesagt.

a) Die von Herrn v. Ardenne beschriebene *„magnetische Zerstreuungslinse"*, die aus einer in der optischen Achse angeordneten Magnetspule mit Kern und Panzerung besteht und deren *Streufeld nach außen* benutzt wird, *erfüllt nicht die Grundbedingung, die man an jede Abbildungslinse stellen muß*[3]): Ebenso wie von der Glaslinse muß man von einer Elektronenlinse verlangen, daß sie parallel zur optischen Achse einfallende Strahlen in erster Näherung proportional ihrem Achsenabstand ablenkt, so daß die Strahlen sich in einem „Brennpunkt" treffen. Für das Außenfeld der v. Ardenneschen Spule ist diese Gesetzmäßigkeit nicht nur nicht erfüllt, sondern es gilt sogar, daß die achsennahen Strahlen stärker als die achsenfernen abgelenkt werden, ganz abgesehen davon, daß der Mittelbereich für die Strahlen versperrt ist. *Ein reelles oder virtuelles Bild kommt daher bei einer solchen Linse* — und möge sie noch so stark abgeblendet sein — *überhaupt nicht zustande*, so daß sich also auch kein Achromat mit ihr herstellen läßt.

b) Von der *„elektrischen Zerstreuungslinse mit Netzen"*, die Herr v. Ardenne ebenfalls zur achromatischen Korrektion benutzen will, ist leider auch bekannt, daß sie zu Abbildungszwecken unbrauchbar ist, weil der Felddurchgriff an den einzelnen Netzlöchern das Entstehen brauchbarer Bilder unmöglich macht[4]). Daß *auch der Weg zum Achromat über die Netzlinsen versperrt* ist, ist bereits vor einem Jahr mit folgenden Worten zum Ausdruck gebracht worden[5]): „Man könnte auch für Elektronen, indem man die Rechnungen der geometrischen Lichtoptik sinn-

---

[1]) M. v. Ardenne, ZS. f. Phys. **86**, 802, 1933. — [2]) Die Hervorhebung durch Kursivschrift ist im Original nicht vorhanden. — [3]) Z. B.: M. Knoll u. E. Ruska, Ann. d. Phys. **12**, 624, 1932. — [4]) Z. B.: M. Knoll, Arch. f. Elektrotechn. **28**, 1, 1934. — [5]) E. Brüche, ZS. f. techn. Phys. **14**, 56, 1933.

gemäß überträgt, ein Achromat, ein Anastigmat usw. bauen. Leider stößt die praktische Verwertung dieser Überlegungen für Abbildungsstrahlengänge auf schwer überwindliche Schwierigkeiten ... Stellt man die brechende Fläche aus Metallgaze her, so bedeutet das lichtoptisch, daß man das Nachschleifen und Polieren unterläßt."

Falls Herr v. Ardenne (a. a. O., S. 809) auch jetzt noch glauben sollte, daß seine magnetische Zerstreuungslinse „physikalisch möglich und technisch ausführbar" ist, und auch seinen Achromaten noch für brauchbar hält, möge er den einzigen Weg einschlagen, der trotz obiger Einwände davon zu überzeugen vermag. Herr v. Ardenne möge einen *Versuch durchführen* und ein elektronenoptisches Bild veröffentlichen, das unter Benutzung seiner magnetischen Zerstreuungs- oder seiner achromatischen Linsen hergestellt ist. *Wenn Herrn v. Ardenne dieser experimentelle Beweis gelänge, würde tatsächlich ein sehr großer Fortschritt in der Elektronenoptik erzielt sein.*

2. In der zweiten Arbeit[1]): *„Beitrag zur Elektronenoptik Braunscher Röhren"* sagt der Autor[2]) zusammenfassend: „Es werden die *Bedingungen zur Erzielung kleiner Fluoreszenzflecke*, also kleiner Vergrößerungen bei hochevakuierten Braunschen Röhren aufgesucht. Hierzu wird der Zusammenhang zwischen der *Vergrößerung* und dem Abstandsverhältnis von Gegenstand und Bild bei den zu verwendenden elektronenoptischen Beschleunigungslinsen bekannter Art *berechnet und experimentell geprüft* und der Einfluß des üblichen Wehnelt-Zylinders auf die Vergrößerung untersucht ... Ferner wird ein *einfaches Verfahren zur Sichtbarmachung des Strahlenganges* in Elektronenoptiken beschrieben. Schließlich wird das beschriebene Linsensystem zur elektronenmikroskopischen Untersuchung des Formierungsvorganges bei emittierenden Oxydkathoden benutzt."

Nach dieser Inhaltsangabe, dem Titel und dem Fehlen von Zitaten bei den einzelnen Punkten[3]) wird der Leser eine Arbeit mit neuen wichtigen Ergebnissen erwarten[4]). Demgegenüber ist festzustellen, daß nur

[1]) M. v. Ardenne, ZS. f. Phys. **88**, 251, 1934. — [2]) Die Hervorhebung durch Kursivschrift ist im Original nicht vorhanden. — [3]) Zitate finden sich nur bei dem ersten einleitenden Abschnitt und bei dem zweiten hinsichtlich der Elektronenbrechung, für die man übrigens H. Bethe (Naturwissensch. **15**, 786, 1927) zitieren sollte. Die restlichen drei Abschnitte, die den verschiedenen experimentellen Verfahren gewidmet sind, sind zitatlos. — [4]) Der Autor weist an einer Stelle (S. 251) darauf hin, daß er „in erster Linie eine Übersicht über diejenigen kombinierten elektronenoptischen Systeme, die sich bei den heute üblichen Braunschen Röhren wiederfinden", geben will. Doch dieses Programm wird nicht eingehalten, denn der Autor versteht unter „heute üblichen" Braunschen Röhren anscheinend nur seine eigenen. Jedenfalls wird von den Röhren von Western, AEG, Radio Corporation, Cossor, Telefunken, Loewe usw. nirgends gesprochen.

die Messungen und Berechnungen über den Einfluß des Wehnelt-Zylinders auf die Vergrößerung wirklich neu sind, während es sich sonst um Bekanntes handelt, das zum großen Teil (elektronenoptisches System, elektronenmikroskopische Bilderzeugung, Untersuchung der Braunschen Röhre im Hochvakuum) bereits ausführlich behandelt worden ist.

Sachlich besonders bedenklich ist die Berechnung der Vergrößerung des Systems, worauf daher zunächst etwas ausführlicher eingegangen sei.

a) Das *benutzte und diskutierte System* besteht in der vom Autor beschriebenen einfachsten Form[1]) aus zwei Lochblenden und einer planen Kathode. Die beiden Blenden sind eng benachbart, so daß ein „Immersionsobjektiv" der von Johannson[2]) genauer untersuchten Art entsteht[3]) (Fig. 1). Zur Berechnung der Vergrößerung faßt der Autor das System als eine Lochkamera auf und ersetzt das Beschleunigungsfeld durch eine *ebene* Doppelschicht zwischen den Blenden. Ein von einem Kathodenpunkte kommender Strahl erfährt jetzt beim Durchgang durch die Lochblende eine Brechung nach dem Brechungsgesetz, wie es bereits von Hughes und Mc Millen[4]) berücksichtigt wurde. Soweit ist alles bekannt — wenn der Autor auch keine Zitate anführt — und richtig.

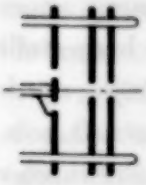


Fig. 1. System v. Ardenne 1934.

Zur Vergrößerungsberechnung des Immersionsobjektivs geht nun der Autor so vor, daß er nur denjenigen Teil des gesamten Beschleunigungspotentials für obige Wirkung in Ansatz bringt, der zwischen den Blenden angelegt ist[5]). So macht er *zwei sehr wesentliche Vereinfachungen*. Erstens vernachlässigt er die Potentialflächenkrümmungen in der Nähe der Lochblende und zweitens die Wirkung des Beschleunigungsfeldes zwischen Kathode und erster Blende.

Die erste Vernachlässigung bedeutet, daß die Verschiebung der maßgeblichen Hauptebene des Systems, das aus Sammel- und Zerstreuungslinse gebildet wird, unberücksichtigt bleibt[6]). Die zweite Vernachlässigung bedeutet, daß die Richtwirkung und damit die scheinbare Rückverlegung

---

[1]) Der Autor wendet bei weiteren Messungen mit diesem System einen Wehnelt-Zylinder direkt um die Kathode an. — [2]) H. Johannson, Ann. d. Phys. **18**, 385, 1933. — [3]) Vgl. auch V. K. Zworykin, Radio News **11**, 905, 1930. Zworykin benutzt das System unter Verwendung einer weiteren Nachbeschleunigung und moduliert die Intensität mit der kathodennahen Blende des Immersionsobjektivs. — [4]) A. L. Hughes u. J. H. Mc Millen, Phys. Rev. **39**, 585, 1932. — [5]) Auch der Wehnelt-Zylinder unmittelbar um die Kathode wird vernachlässigt. — [6]) Vgl. E. Hess, ZS. f. Phys. **92**, 274, 1934.

des Objektes nicht berücksichtigt wird. Es ist also die Hauptebene gegenüber der Kondensatormitte zur Kathode hin verschoben, die Kathode selbst scheinbar zurückgewichen. Da für die Vergrößerung nur die Entfernung von Hauptebene zum Objekt maßgebend ist, so kommt es, daß man mit und ohne Berücksichtigung dieser Verschiebungen zu ähnlichen Werten für die Vergrößerung gelangen kann.

Die zweite wesentlichere Vernachlässigung — die Wirkung des ersten Beschleunigungsfeldes — läßt sich dabei sehr leicht mit derselben Genauigkeit, mit der die Grundformel angesetzt wurde, berücksichtigen. Nimmt man in erster Näherung das Beschleunigungsfeld als homogen, also die Bahnen als Parabeln an, so bedeutet das nach einem Satz über die Parabel, daß die Rückverlegung des Objekts gerade um die Tiefe des Beschleunigungsfeldes erfolgt. So kommt, wenn man als „Tiefe" den Abstand Kathode—erste Blende rechnet, in die v. Ardennesche Formel für die Vergrößerung noch ein Faktor von der Größenordnung $^1/_2$.

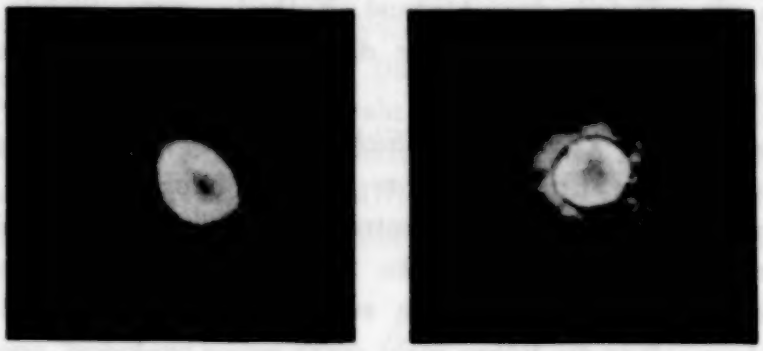
b) Das *„einfache Verfahren zur Sichtbarmachung des Strahlungsganges"* im System einer Braunschen Röhre besteht darin, daß eine Kathode benutzt wurde, die „außer dem zentralen Oxydfleck noch zwei weitere exzentrisch angeordnete Oxydflecke trug". Dann werden sich drei Hauptstrahlenbündel ausbilden, die zu den drei entsprechenden Bildpunkten führen. War die Röhre nicht stark genug evakuiert, ergaben sich „drei getrennte gaskonzentrierte Strahlen, die von den drei Oxydstellen ausgingen".

Dieses Verfahren, wenn man es überhaupt so nennen will, ist nicht neu, vielmehr selbst bis in Einzelheiten (Kathode mit *drei* Emissionsstellen) bereits vor 2 Jahren bei der Braunschen Röhre benutzt. Sehen wir davon ab, daß Brüche und Johannson[1]) den Strahlengang in sammelnden und zerstreuenden Systemen durch mehrere gaskonzentrierte Strahlen sichtbar machten, so sind besonders zwei Arbeiten hervorzuheben. Zunächst machte Dobke[2]) bei der Diskussion der Plankathode für die Braunsche Röhre darauf aufmerksam, daß verschieden stark emittierende Punkte auf der Kathodenfläche „die Fußpunkte einer Anzahl selbständig nebeneinander existenzfähiger Elektronenstrahlen" bilden, die entsprechend viele Leuchtpunkte auf dem Schirm erzeugen. Später[3]) wurde zum Studium des

[1]) E. Brüche u. H. Johannson, Naturwissensch. **20**, 353, 1932. — [2]) G. Dobke, ZS. f. techn. Phys. **13**, 432, 1932. — [3]) E. Brüche, ZS. f. Phys. **78**, 40, 1932.

Strahlenganges in der Braunschen Röhre eine Plankathode mit *drei* (auch bei Herrn v. Ardenne sind es zufällig gerade drei) Emissionszentren angewandt und das Schema dieses Strahlenganges mit drei gaskonzentrierten Strahlen gezeichnet.

c) Die *Untersuchungs- und Prüfungsmethodik der Braunschen Röhre*, die den methodischen Kernpunkt der v. Ardenneschen Arbeit bildet, ist ebenfalls nicht neu, wie es der Leser wohl vermuten könnte, da das Zitat der Methode[1]) nur in dem einleitenden Abschnitt der Veröffentlichung gelegentlich eines Sammelzitates über Elektronenoptik vorkommt. Bei dieser Untersuchungsmethodik legt man mit dem elektronenoptischen System im *Hochvakuum* die Vergrößerung und die sonstigen Abbildungseigenschaften experimentell fest, um daraus Schlüsse auf das System der



a) Brüche 1933. b) v. Ardenne 1934.

Fig. 2. Elektronenoptische Abbildungen der Kathoden Braunscher Niederspannungsröhren im Hochvakuum.

Braunschen Röhre und damit die Röhre selbst zu ziehen. Die Originalarbeit über die Methode[1]) schließt mit dem Hinweis, daß die Betrachtungen „leicht vervollständigt und auch auf andere Oszillographenröhren (Western, v. Ardenne) übertragen werden können". Das hat Herr v. Ardenne jetzt durchgeführt (Fig. 2).

Vorstehende Bemerkungen zeigten aus den beiden Veröffentlichungen über geometrische Elektronenoptik:

Zwei Beispiele für Bekanntes: Das einfache Verfahren zur Sichtbarmachung des Strahlenganges, die Untersuchungs- und Prüfungsmethodik der Braunschen Röhre.

---

[1]) E. Brüche, Arch. f. Elektrotechn. **27**, 266, 1933.

Drei Beispiele für sachliche Mängel: Die Unbrauchbarkeit der angegebenen magnetischen Zerstreuungslinse, die Unbrauchbarkeit des Achromaten mit Netzlinsen, die Bedenklichkeit der Vergrößerungsberechnung des Immersionsobjektivs.

Ich habe diese Bemerkungen, die keinen Anspruch auf Vollständigkeit machen, im Interesse eines organischen Aufbaues der Elektronenoptik für erforderlich gehalten. Da jedoch eine Polemik besonders unerfreulich ist, wenn nicht etwas Besseres an die Stelle des Bemängelten gesetzt werden kann, so haben wir in einigen Notizen, die zum Teil bereits erschienen sind[1]), zusammengestellt, was *wir* heute zu den von Herrn v. Ardenne angeschnittenen Fragen *Positives* sagen können.

---

[1]) Hinsichtlich des Immersionsobjektivs: H. Johannson, ZS. f. Phys. **90**, 748, 1934; E. Hess, ebenda, **92**, 274, 1934. Hinsichtlich des Achromaten: W. Henneberg, ebenda **90**, 742, 1934.

Erwiderung zu den Ausführungen von E. Brüche zu zwei neueren Veröffentlichungen über Elektronen-Optik.

Von **Manfred von Ardenne** in Berlin-Lichterfelde.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. Juli 1934.)

Zu den Ausführungen von E. Brüche im gleichen Heft wird Stellung genommen. Es wird darauf hingewiesen, daß in der Arbeit „Untersuchungen über achromatische Elektronenlinsen" der theoretische Nachweis erbracht worden ist, daß mit bestimmten idealisierten Elementen eine Achromasie erreichbar ist. Späteren Arbeiten wird vorbehalten bleiben, für diese Elemente praktische Lösungen zu finden, die günstigere optische Eigenschaften besitzen als die zunächst angeregten Lösungen. Zu der zweiten Arbeit „Über Beiträge zur Elektronenoptik Braunscher Röhren" wird darauf hingewiesen, daß das untersuchte elektronenoptische System schon einige Jahre vor der Veröffentlichung von E. Brüche vom Verfasser benutzt und in einigen Formen veröffentlicht worden ist. Es wird darauf aufmerksam gemacht, daß es nur durch die Anwendung solcher und ähnlicher elektrostatischer Optiken dem Verfasser im Frühjahr 1931 möglich war, mit Braunschen Röhren Fernsehbilder zu erreichen, die eine Bildpunktzahl von etwa 9000 auf einer Fläche von $9 \times 10\,\mathrm{cm}^2$ aufwiesen. Am Schluß wird erläutert, daß das Vergrößerungsgesetz entsprechend seiner Ableitung nur die Vergrößerungseigenschaften der Linse allein erfaßt und daher die Möglichkeit offen läßt, beliebige Zusatzfelder zu beiden Seiten gesondert in Rechnung zu stellen. Bei der Dimensionierung des untersuchten Systems können die Zusatzfelder, wie schon die relativ gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Vergrößerungswerten zeigt, vernachlässigt werden.

Auf die Ausführungen von E. Brüche ist sachlich folgendes zu erwidern:

Zu 1. Untersuchungen über achromatische Elektronenlinsen.

Der Kernpunkt dieser Veröffentlichung besteht in der theoretischen Klärung der Anforderungen, die an die Elemente einer achromatischen Elektronenoptik zu stellen sind, und dem Nachweis, daß mit den idealisierten Elementen tatsächlich eine Achromasie erreichbar ist. Dieser Nachweis ist, was auch von E. Brüche nicht bestritten wird, in der Literatur bisher nicht geführt worden. Erst neuerdings beschäftigt sich die von E. Brüche am Schluß zitierte Arbeit von W. Henneberg über achromatische Elektronenlinsen, die jedoch erst 4 Monate nach Erscheinen meiner Arbeit bei der Schriftleitung eingegangen ist, mit demselben Thema.

In den unbestimmten Andeutungen von E. Brüche[1]: „Man könnte auch für Elektronen, indem man die Rechnungen der geometrischen Lichtoptik sinngemäß überträgt, einen Achromaten, ein Anastigmat usw. bauen. Leider stößt die praktische Verwertung dieser Überlegungen für Abbildungs-

[1]) E. Brüche, ZS. f. techn. Phys. **14**, 56, 1933.

strahlengänge auf schwer überwindliche Schwierigkeiten ... Stellt man die brechende Fläche aus Metallgaze her, so bedeutet das lichtoptisch, daß man das Nachschleifen und Polieren unterläßt ..." kann ich keine Vorwegnahme meiner Tätigkeit erblicken, denn hier handelt es sich um die Feststellung einer *Aufgabe* und ihrer Schwierigkeiten, während von mir der theoretische *Lösungsweg* vorgezeichnet wurde. Lediglich in wenigen Zeilen habe ich in knappster Form Anregungen gegeben, in welcher Richtung sich praktische Versuche zur mehr oder weniger vollkommenen Nachbildung der in Rechnung gesetzten idealisierten Elemente bewegen können. Die Aufzeichnung des praktisch-konstruktiven Weges zur Verwirklichung des Achromaten ist also nicht das Thema meiner Arbeit und wird eventuell späterer Weiterführung vorbehalten bleiben. Ich bin daher bewußt auf alle Fragen, die die Abbildungsgüte betreffen, nicht eingegangen und habe, trotzdem mir die optischen Mängel von Netzlinsen lange vor der Abfassung meiner Arbeit u. a. aus Unterhaltungen mit E. Ruska gut bekannt waren, ein Ausführungsbeispiel mit Netzlinse erwähnt. Gerade diese Tatsache beweist, daß mir mit meiner Veröffentlichung nur daran lag, den theoretischen Lösungsweg, nicht aber eine ideale praktische Lösung aufzuzeigen. Die zur praktischen Verwirklichung eines sammelnden Achromaten von mir in Vorschlag gebrachte magnetische Zerstreuungslinse läßt nur die einen schmalen, kreisringförmigen Querschnitt durchsetzenden Elektronen unausgebildet hindurchtreten, so daß die Entfernung von der Achse für alle wirksamen Strahlen nahezu die gleiche ist. Die Abbildungsgüte hängt dabei ab von der Breite der Kreisringöffnung und von dem Feldstärkeabfall über dieselbe. Bei diesem Ausführungsbeispiel wird die Abbildungsgüte, wie ich E. Brüche gerne beipflichte, sicherlich gering sein. Durch die vorstehenden Ausführungen betrachte ich meine Stellungsnahme zu den die erste Arbeit betreffenden Gesichtspunkten als abgeschlossen.

Zu 2. Beitrag zur Elektronenoptik Braunscher Röhren.

Die Äußerung von E. Brüche, daß nur die Messungen und Berechnungen über den Einfluß des Wehnelt-Zylinders auf die Vergrößerung wirklich neu seien, zwingt mich dazu, festzustellen, was ich selbst als ein wesentliches Ergebnis meiner Arbeit betrachte. Das Resultat ist ein neuer Kathodenstrahlröhrentyp mit Gaskonzentration, bei dem jedoch infolge Verringerung des zur Gaskonzentration erforderlichen Druckes größere Lebensdauer und Herabsetzung der bekannten Gasanomalien erzielt worden ist. Im besonderen glaube ich, durch die Kombination der einfachen Loch-Beschleunigungsoptik mit einer Wehnelt-Zylinderanordnung vor allem deswegen eine nützliche Maßnahme beschrieben zu haben, weil

gerade durch diese Anordnung die bekannten und auch von E. Brüche und H. Johannson hervorgehobenen Linsenfehler dieser einfachen Optiken bedeutungslos werden. In keiner von E. Brüche angezogenen Literaturstelle ist ein solches System beschrieben. Hiermit ist die Tatsache einer selbständigen Arbeit mit neuen Ergebnissen sichergestellt.

Aus dem Zitat mit dem Hinweis auf die S. 251 meiner Arbeit muß ich bemerken, daß sich Herr Brüche mit seiner Annahme in einem Irrtum befindet. Mir sind allein in Deutschland drei Firmen und zwei Firmen in England bekannt, auf deren System meine Betrachtungen unmittelbar angewendet werden können. Lediglich zwei amerikanische Konstruktionen abweichender Bauart sowie die Kathodenstrahlröhre der AEG. habe ich dabei aus physikalischen Gründen unberücksichtigt gelassen, letztere deswegen, weil ihr elektronenoptischer Aufbau infolge der Hohlkathode grundsätzliche Unterschiede gegenüber allen anderen in Deutschland und im Auslande üblichen Röhren aufweist.

Zu a) wird auch von E. Brüche anerkannt, daß das System *mit* Wehnelt-Zylinder neu ist. Das System ist also in seinem Aufbau nicht identisch mit dem Immersionsobjektiv, das seit 1932 von E. Brüche und H. Johannson als Elektronenmikroskop benutzt wurde. Wäre mein System wirklich mit dem Immersionsobjektiv identisch, so müßte ich die Schlußfolgerung ziehen, daß das Immersionsobjektiv von mir zwei Jahre vor E. Brüche und H. Johannson in allen seinen Merkmalen veröffentlicht worden ist (vgl. Fig. 8 und 9 meines Aufsatzes „Die Braunsche Röhre als Fernsehempfänger", ZS. f. Fernsehen, Mai 1930), denn alle Merkmale meines heutigen Systems, Wehnelt-Zylinder und zwei mit steigender Spannung betriebene Lochanoden sind bei den verschiedenen damals hergestellten Röhren zu finden.

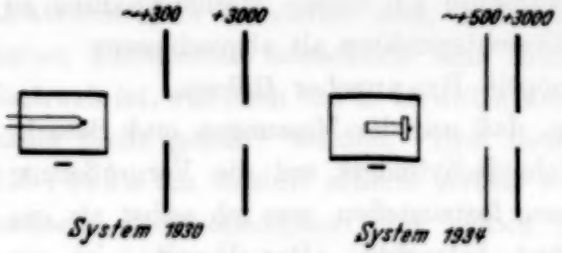


Fig. 1. Systemvergleich.

Dieses Anfang 1930 vom Verfasser benutzte und veröffentlichte System, das von E. Brüche bei seinem Systemvergleich übergangen worden ist, zeigt der Systemvergleich Fig. 1 links. Rechts ist in der gleichen Abbildung das 1934 auf seine elektronenoptischen Eigenschaften untersuchte elektronenoptische System dargestellt. Die Analogie beider Systeme ist so weitgehend und offensichtlich, daß sich weitere Ausführungen hierzu erübrigen.

Nur durch die Anwendung solcher und ähnlicher, zum großen Teil auch in Anordnung und Spannungswahl beschriebener[1]) Elektronenoptiken ist es mir im Frühjahr 1931 möglich gewesen, Fernsehbilder mit Intensitätssteuerung zu erreichen, die eine Bildpunktzahl von 9000 bis 10000 auf einer Fläche von etwa $9 \times 10\,\mathrm{cm}^2$ aufwiesen. Für die Beurteilung der Prioritätsverhältnisse dürfte es dabei unwesentlich sein, daß damals die heutige elektronenoptische Terminologie wie überhaupt die elektronenoptische Betrachtungsweise noch nicht ausgebildet war.

Zu b). Das Verfahren der Sichtbarmachung des Strahlenganges durch mehrere Lichtquellen ist von mir aus bekannten optischen Demonstrationsversuchen übernommen worden und scheint mir nicht wert, den Gegenstand einer Prioritätserörterung zu bilden. Nachdem E. Brüche diese Frage indessen einmal angeschnitten hat, bestätige ich nach Durchsicht der angegebenen Literaturstelle gern, daß diese Methode von E. Brüche bereits vor mir beschrieben worden ist, und bedaure, auf die entsprechende Veröffentlichung nicht besonders hingewiesen zu haben.

Zu c). Ich kann aus keiner Stelle meiner Arbeit entnehmen, daß ich in ihr eine Untersuchungs- und Prüfungsmethodik der Braunschen Röhren angegeben habe. In der Bestimmung der Vergrößerungen usw. bei Hochvakuum sehe ich nur ein selbstverständliches Vorgehen, keinesfalls jedoch einen „methodischen Kernpunkt".

Zu d). Zu der ersten der beiden von E. Brüche bemängelten Vernachlässigungen bei der Berechnung der Vergrößerung der elektrischen Linse muß ich auf den genauen Text meiner Arbeit verweisen. Die kritisierte Vernachlässigung der Potentialflächenkrümmungen in der Nähe der Lochblenden ist in meiner Arbeit mit vollem Bewußtsein vorgenommen worden, wie der Wortlaut deutlich zeigt: „so kann man die Blendenanordnung als eine elektrische Doppelschicht auffassen, wenn dafür gesorgt wird, daß der Durchmesser der Lochblenden und ihr Abstand voneinander klein gegen Gegenstandsweite, Bildweite und Gegenstandsgröße ist, so daß die Veränderung des Strahlenganges durch die Krümmung der Äquipotentialflächen an der Linse vernachlässigt werden kann". Die Betrachtung beschränkt sich hiernach ausdrücklich auf Fälle, wie den vorliegenden, wo diese Vernachlässigung statthaft ist.

Über die zweite Vernachlässigung ist zu sagen, daß im Rahmen meiner kurzen Mitteilung eine Berücksichtigung des mir wohlbekannten Einflusses des Beschleunigungsfeldes zwischen Kathode und Linse nicht erfolgt ist,

[1]) M. v. Ardenne, Über Helligkeitssteuerung bei Kathodenstrahlröhren. ZS. f. Fernsehen, Januar 1932, S. 24, Nr. 1.

vor allem deshalb, weil, wie E. Brüche selbst anführt, eine genauere Bildgrößenberechnung bei Braunschen Röhren auch die Verhältnisse unmittelbar an der Kathode berücksichtigen muß. Dies war nicht die Absicht meiner Arbeit, wie auch ein Blick auf die Tabelle 1 zeigt, deren wenige Werte nur ein qualitatives Bild des Wehnelt-Zylindereinflusses geben sollen. Das Vergrößerungsgesetz [Formel (3) meiner Arbeit] berücksichtigt, wie schon seine Ableitung zeigt, nur die Vergrößerungseigenschaften der Linse selbst und läßt daher die Möglichkeit offen, beliebige Zusatzfelder zu beiden Seiten gesondert in Rechnung zu stellen, wohingegen die von H. Johannson[1]) gegebene Vergrößerungsformel auf den Fall eines homogenen Beschleunigungsfeldes zwischen Kathode und Linse spezialisiert ist.

[1]) H. Johannson, Das elektrische Immersionsobjektiv als System der Braunschen Röhre. ZS. f. Phys. **90**, 718, 1934.

Antwort zu vorstehender Erwiderung.

Von **E. Brüche** in Berlin-Reinickendorf.

(Eingegangen am 3. November 1934.)

1. Arbeit über die Braunsche Röhre. Herr v. Ardenne hat den Charakter seiner Veröffentlichung jetzt dahin klargestellt, daß als *„wesentliches Ergebnis“ „ein neuer Kathodenstrahlröhrentyp“* anzusehen sei. Diese Feststellung wird noch unterstrichen durch die ausführliche Darstellung der Vorläufer dieser Röhre (1931 bereits 9000 Bildpunkte!), durch die Hervorhebung ihrer guten Eigenschaften (große Lebensdauer, geringe Gasanomalie, Bedeutungslosigkeit der Linsenfehler) und durch einen Prioritätsstreit gegen einen gar nicht vorhandenen Gegner, das elektrische Elektronenmikroskop[1]). Da ich mich ausdrücklich nur gegen die Arbeit als Beitrag

[1]) In meinen Bemerkungen sprach ich nur von dem Immersionsobjektiv *der von Johannson genauer „untersuchten“ Art* und merkte ausdrücklich an, daß *bereits 1930 Zworykin ein „solches System benutzt“ habe.* Es liegt also gar kein Anlaß zu einem Prioritätsstreit vor, ganz abgesehen davon, daß ein Prioritätsstreit in diesem Falle keinen Sinn hätte. Ist doch auch die Konzentrationsspule schon 20 Jahre vor Busch benutzt worden und hat trotzdem bisher niemand auf die Feststellung Wert gelegt, daß die magnetische Linse von Busch bereits von Wiechert „in allen ihren Merkmalen veröffentlicht worden sei“.

zum Ausbau der geometrischen Elektronenoptik gewandt hatte, ist dieser Punkt damit erledigt[1]).

2. Arbeit über den Achromaten. Herr v. Ardenne erhebt keinen Anspruch mehr darauf, daß die von ihm angegebenen Lösungen praktische Bedeutung haben[2]). Herr v. Ardenne will vielmehr den Wert seiner Arbeit jetzt allein in der Vorzeichnung des *„theoretischen Lösungsweges"* gesehen wissen. Ob der rechnetische Nachweis, daß man mit unbrauchbaren optischen Elementen einen Achromaten bauen könnte, einen Sinn hat, kann hier dahingestellt bleiben. Einen Gewinn für die Entwicklung der geometrischen Elektronenoptik stellt eine solche Betrachtung jedenfalls nicht dar.

[1]) Eine kleine Verwechslung im letzten Satz der Erwiderung Herrn v. Ardennes sei noch richtiggestellt: Wenn man bei vorgegebenen Verhältnissen von einer einfachen Formel als erster Näherung ausgeht und nun versucht, die Formel den Bedingungen besser anzupassen, so spricht man von einer *höheren Näherung* und nicht von einer *Spezialisierung*. — [2]) Nur das Prinzip seiner magnetischen Zerstreuungslinse versucht Herr v. Ardenne noch zu retten. Die Anordnung ist jedoch auch durch Abblendung nicht zu retten, denn ihr *Prinzip verstößt gegen die Grundvoraussetzungen der Gaussschen Dioptrik.*

Schlußwort.

Von **Manfred von Ardenne** in Berlin-Lichterfelde.

(Eingegangen am 17. November 1934.)

Da die Antwort des Herrn Brüche keine neuen sachlichen Gesichtspunkte enthält, sondern nur zum Teil in Form von Belehrungen gekleidete persönliche Ansichten bringt, kann ich darauf verzichten, mich an dieser Stelle noch einmal zu äußern.

Autorenregister.

Alterthum, H., Krebs, K. u. Rompe, R. Über die selbständige Ionisation von Natrium und Cäsiumdampf an glühenden Wolfram- und Rheniumoberflächen. S. 1.

Ardenne, Manfred von. Erwiderung zu den Ausführungen von E. Brüche zu zwei neueren Veröffentlichungen über Elektronen-Optik. S. 822.

— Schlußwort. S. 827.

Arkadiew, W. Chemische Fixierung auf Papier der von elektrischen Wellen gegebenen Abbildungen. S. 194.

Auer, H. Suszeptibilitätsmessungen an Aluminiummischkristallen. S. 283.

—, **Riedl, E. und Seemann, H. J.** Magnetische, elektrische und spektrographische Untersuchungen an Gold-Silberlegierungen. S. 291.

Becker, R. Bemerkungen zu der Arbeit von G. Schweikert: „Zur Theorie der Zustandsgleichung. I." S. 680.

— Bemerkung zur vorstehenden Erwiderung. S. 689.

Běhounek, F. Die Absorption der γ-Strahlen des Radiums in radioaktiven Salzen. S. 533.

Betz, Hans s. Güntherschulze A.

Blume, Hans. Mathematische Begründung und Entwicklung einer Wahrscheinlichkeitsrechnung mit finiten Kollektiven. S. 232.

Brandt, E. Geometrisch-optische und wellentheoretische Methode zur Berechnung der Beugungsintensitäten von Molekularstrahlen an starren Kristalloberflächen. S. 640.

— O. und **Freund, H.** Einige Versuche in Kundtschen Röhren mit Schallwellen hoher Frequenz. S. 385.

Brix, Helmut s. Matossi.

Broili, H., Glocker, R. und Kiessig, H. Die K_α-Röntgenlinien von Kohlenstoff und Kohlenstoffverbindungen. S. 27.

Brüche, E. Zu zwei neueren Veröffentlichungen über geometrische Elektronenoptik. S. 815.

— Antwort zu vorstehender Erwiderung. S. 826.

— und **Knecht, W.** Bemerkung über die Erreichung hoher Auflösungen mit dem elektronenoptischen Immersionsobjektiv. S. 462.

Bruggeman, D. A. G. Berechnung der elastischen Moduln für die verschiedenen Texturen der regulären Metalle. S. 561.

Cartwright, C. Hawley. Über die Empfindlichkeit von Thermosäulen, Mikroradiometern, Radiometern und Bolometern. S. 153.

Derewjankin, S. s. Jacyna, W.

Edlén, Bengt. Wellenlängen und Terme zum Fluorspektrum F IV. S. 19.

Freund, H. s. Brandt, O.

Fricke, Hans. Austrittsgeschwindigkeit der Elektronen bei der Spritzentladung. S. 728.

Fucks, W. Gasentladung mit Fremdstrom aus der Kathode. Die Zündung im Raumladungsfeld. S. 467.

Glaser, Walter. Über Raum und Zeit in beliebig bewegten Systemen. S. 64.

Glocker, R. s. Broili, H.

Gombás, Paul. Zur Theorie des Lithiumbromidkristalls mit Berücksichtigung der Polarisationseffekte. S. 796.

— und **Neugebauer, Th.** Berechnung der Konstanten des HCl-Moleküls. S. 375.

Gross, B. Zur Analyse der Absorptionskurve der Ultrastrahlung. S. 755

Güntherschulze, A. und Betz, Hans. Die Bewegung der Ionengitter von Isolatoren bei extremen elektrischen Feldstärken. S. 367.

Halla, F. und Nowotny, H. Über den Einfluß der Anodentemperatur auf die Emission von Röntgenstrahlen. S. 76.

Heisenberg, W. Berichtigung zu der Arbeit: „Bemerkungen zur Diracschen Theorie des Positrons". S. 692.

Herzberg, G., Patat, F. und Spinks, J. W. T. Rotationsschwingungsspektren im photographischen Ultrarot von Molekülen, die das Wasserstoffisotop der Masse 2 enthalten. I. Das C_2HD-Spektrum und der C–C- und C–H-Abstand im Acetylen. S. 87.

Hess, E. Beitrag zur Kenntnis der elektronenoptischen Immersionslinse. S. 274.

Hettich, Alfred. Notiz zur Strukturbestimmung nach der Fouriermethode. S. 528.

Hlučka, Franz. Zusammenhang zwischen Polarisationsrichtung und Selektivität beim äußeren lichtelektrischen Effekt einiger Metalle. S. 359.

Hofmann, Rudolf. Beobachtung von Bewegungserscheinungen, die durch elektrische Felder in dielektrischen Flüssigkeiten verursacht werden. S. 759.

Jacyna, Witold. Die Eigenschaften reeller Gase auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung. II. Der Joule-Effekt bei Helium. S. 204.

— (Jacyno). Die Eigenschaften reeller Gase auf Grund der thermodynamischen Zustandsgleichung. III. Die spezifischen Wärmen c_v bzw. c_p und die Spannungs- bzw. Ausdehnungskoeffizienten β bzw. α des Heliums. S. 661.

— Derewjankin, S., Obnorsky, A. und Parfentjew, T. Bestätigung des Jacynaschen Auswahltheorems am Helium. S. 675.

Jodlbauer, Albert. Der dunkle Vorstrom und die Zählrohrwirkung der zylindrischen Entladung bei Atmosphärendruck. S. 116.

Kalabuchow, N. Über den Elektronenübergang aus Metallen in Dielektrika. S. 143.

Karev, M. W. und Rodionov, S. F. Die Empfindlichkeit von Lichtzählern. S. 615.

Kiessig, H. s. Broili H.

Kindler, Heinrich s. Matossi, Frank.

Knecht, W. s. Brüche, E.

Kondratjew, V. und Lauris, A. Induzierte Prädissoziation der Te_2-Moleküle. S. 741.

Kopfermann, Hans und Rasmussen, Ebbe. Über das Kernmoment des Scandiums. S. 82.

Krebs, K. s. Alterthum, H.

Lauris, A. s. Kondratjew, V.

Lenz, W. Berechnung der Beugungsintensitäten von Molekularstrahlen an starren Kristalloberflächen. S. 631.

Matossi, Frank. Über die Rayleighsche Streustrahlung in Kristallen S. 425.

— und Brix, Helmut. Die Temperaturabhängigkeit der Ultrarotabsorption von Kristallen. I. Beobachtungen an Flußspat und Kalkspat. S. 303.

— und Kindler, Heinrich. Temperaturabhängigkeit der Ultrarotabsorption von Kristallen. II. Beobachtungen an Sulfaten und Glimmern. S. 312.

Maurer, W. und Wolf, R. Versuche über He-Fluoreszenz und Stoß zweiter Art von angeregten He-Atomen. S. 100.

Mitra, S. M. Über den Einfluß des KJ auf die Polarisation der Fluoreszenz von in Lösung befindlichen Farbstoffen. S. 61.

Neugebauer, Th. s. Gombás, Paul.

Nowotny, H. s. Halla, F.

Obnorsky, A. s. Jacyna, Witold.

Papapetrou, A. Bemerkungen zur Supraleitung. S. 513

Parfentjew, T. s. Jacyna Witold.

Patat, F. s. Herzberg G.

Piña de Rubies, S. Eine neue photometrische Methode in der optischen Spektralanalyse. S. 228.

Prins, J. A. Bemerkung zu einer Arbeit von F. Jentzsch und H. Steps: „Die Winkelabhängigkeit des Brechungsindex bei Röntgenstrahlen". S. 690.

Rasmussen, Ebbe s. Kopfermann, Hans.
Renner, R. Zur Theorie der Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernbewegung bei dreiatomigen, stabförmigen Molekülen. S. 172.
Riedl, E. s. Auer, H.
Rodionov, S. F. s. Karev, M. W.
Rompe, R. s. Alterthum, H.
Rupp, E. Versuche mit künstlich erzeugten Positronen. S. 485.
Rydberg, Ragnar. Über die Neubildung und Dissoziation zweiatomiger Moleküle. S. 693.
Sandström, Arne. Ein Röntgenspektrometer für Hochvakuum mit Konkavkristall nach Johann. S. 622.
Schmidt, Th. s. Schüler, H.
Schoeneck, Hans. Experimentelle Untersuchungen der Schwingungen zylindrischer Einzelkristalle bei hohen elastischen Frequenzen. S. 390.
Schüler, H. und Schmidt, Th. Über eine neue Erscheinung bei den Isotopen des Samariums. S. 148.
Schulz, Günther. Zur Theorie des Galtonschen Brettes. S. 747.
— H. R. Objektive für Ultrarot. S. 523.
Schulze, Rudolf. Experimentelles über den lichtelektrischen Effekt. Teil I: Reihenuntersuchung des äußeren lichtelektrischen Effektes an den Elementen des periodischen Systems. S. 212.
Schweikert, G. Erwiderung auf die Bemerkungen von R. Becker zu meiner Arbeit „Zur Theorie der Zustandsgleichung. I." S. 683.
Schweikert, G. Bemerkung zur vorstehenden Erwiderung. S. 689.
Seemann, H. Bedingungen und Grenzen der korrekten Abbildbarkeit mittels Elektronenprojektion. Elektronenbahnen im elektrischen Zylinderfelde eines kristallinisch rauhen Glühdrahtes. S. 253.
Seemann, H. J. s. Auer, H.
Seljakow, N. Über eine neue Eigenschaft der Strukturanalyse. S. 543.
Spinks, J. W. T. s. Herzberg G.
Stepanow, A. W. Grundlagen der Theorie der praktischen Festigkeit. S. 42.
Tielsch, Herbert. Die Absorption der Ultrastrahlung in verschiedenen Materialien. S. 589.
Wataghin, Gleb. Über die relativistische Quanten-Elektrodynamik und die Ausstrahlung bei Stößen sehr energiereicher Elektronen. S. 547.
Wentzel, Gregor. Zur Frage der Äquivalenz von Lichtquanten und Korpuskelpaaren. S. 337.
Werner, Sven. Die Entladungsformen im zylindrischen Zählrohr. II. S. 705.
Wessel, W. Über ein klassisches Analogon des Elektronenspins. S. 407.
Wolf, R. s. Maurer, W.
Zimmermann, G. Berichtigung zu der Arbeit: Erklärung des Normalgradienten Null der Edelgase durch Diffusion. S. 282.